ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE DE TOULOUSE

ANNÉE 1974 N° 65

EMBALLAGES POUR CONSERVES DONNEES ACTUELLES

THÈSE

POUR LE DOCTORAT VÉTÉRINAIRE
Diplôme d'Etat

présentée et soutenue publiquement en 1974
devant l'Université Paul-Sabatier

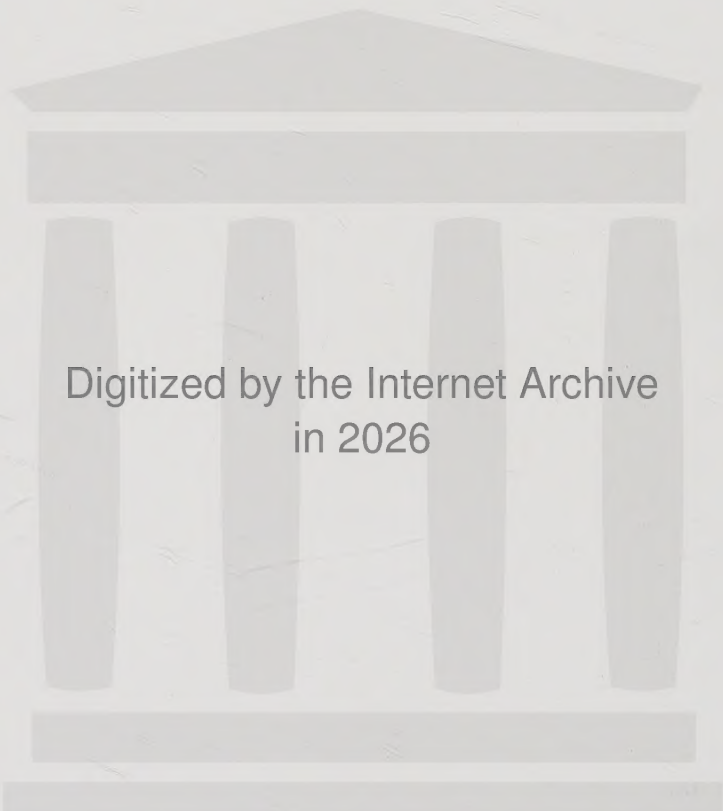
PAR

SAINT-BLANCAT Jean
Né le 26 Mars 1947 à Saint-Gaudens (Haute-Garonne)

Membres du Jury :

Président M. ROUX Prof. à l'Université Paul Sabatier de Toulouse
Assesseurs M. LABIE Prof. à l'École Nationale Vétérinaire de Toulouse
M. TOURNUT, Prof. à l'École Nationale Vétérinaire de Toulouse

IMPRIMERIE MODERNE
22, rue Sainte-Ursule
TOULOUSE
1974


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549602_0010

EMBALLAGES POUR CONSERVES
DONNEES ACTUELLES

ÉCOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE DE TOULOUSE

ANNÉE 1974 N° 65

EMBALLAGES POUR CONSERVES DONNEES ACTUELLES

THÈSE

POUR LE DOCTORAT VÉTÉRINAIRE
Diplôme d'Etat

présentée et soutenue publiquement en 1974
devant l'Université Paul-Sabatier

PAR

SAINT-BLANCAT Jean
Né le 26 Mars 1947 à Saint-Gaudens (Haute-Garonne)

Membres du Jury :

Président M. ROUX Prof. à l'Université Paul-Sabatier de Toulouse
Assesseurs M. LABIE Prof. à l'École Nationale Vétérinaire de Toulouse
M. TOURNUT, Prof. à l'École Nationale Vétérinaire de Toulouse

IMPRIMERIE MODERNE
22, rue Sainte-Ursule
TOULOUSE
1974

MINISTERE DE L'AGRICULTURE

ECOLE NATIONALE VETERINAIRE DE TOULOUSE

DIRECTEUR ..... MM. LAUTIE
DIRECTEURS HONORAIRES ..... PONS, DARRASPEN, FLORIO
PROFESSEUR HONORAIRE ..... LOMBARD

PERSONNEL ENSEIGNANT

Chaire de Pharmacie et Toxicologie.
Professeur titulaire ..... M. **Godfrain**
Maître-Assistant agrégé ..... Mme **Burgat-Sacaze**

Pharmacie et Toxicologie

Chaire de Physique et Chimie Biologiques et Médicales.
Professeur titulaire ..... M. **Rico**
Maître-Assistant ..... M. **Braun**

Physique biologique et médicale
Chimie biologique et médicale

Chaire d'Anatomie des Animaux domestiques.
Professeur titulaire ..... M. **Pavaux**

Anatomie descriptive - Extérieur
Anatomie appliquée - Tératologie

Chaire de Physiologie et Thérapeutique.
Professeur titulaire ..... MM. **Ruckebusch**
Maître de Conférences, non Chef de Service ..... **Fargeas**
Maître-Assistant ..... **Toutain**

Physiologie - Thérapeutique et Pharmacodynamie

Chaire d'Histoire - Anatomie Pathologique.
Professeur titulaire ..... MM. **Van Haverbeke**
Professeur sans Chaire ..... **Cabanié**
Maître-Assistant ..... **Magnol**

Histologie - Embryologie - Anatomie Pathologique

Chaire d'Hygiène et Industrie des Aliments d'origine animale.
Professeur titulaire ..... MM. **Labie**
Maître-Assistant ..... **Eeckhoutte**
Maître-Assistant ..... Mlle **Brisay**

Hygiène, Inspection, Contrôle et Technologie des Denrées alimentaires d'origine animale

Chaire de Parasitologie et Maladies Parasitaires.
Professeur titulaire ..... MM. **Brizard**
Maître de Conférences, non Chef de Service ..... **Dorchies**

Zoologie appliquée - Parasitologie externe
Parasitologie interne - Clinique

Chaire de Séméiologie et Pathologie Médicale des Equidés et Carnivores.
Professeur titulaire ..... MM. **Florio**
Professeur sans Chaire ..... **Lescure**
Maître-Assistant ..... **Guelfi**

Séméiologie et Pathologie Médicale des Equidés et Carnivores
Législation Vétérinaire et Déontologie - Clinique

Chaire de Pathologie Médicale du Bétail et des Animaux de basse-cour.
Maître-Assistant ..... MM. **Tournut**
Professeur titulaire ..... **Espinasse**
Professeur sans Chaire ..... **Bézille**

Séméiologie et Pathologie Médicale du Bétail et des Animaux de basse-cour - Clinique
Clinique ambulatoire

Chaire de Pathologie Chirurgicale.
Professeur titulaire ..... MM. **Cazieux**
Maître-Assistant ..... **Dickelé**
Maître-Assistant ..... **Genevois**

Propédeutique et Séméiologie Chirurgicale
Technique Chirurgicale - Pathologie Chirurgicale

Chaire de Pathologie de la Reproduction.
Professeur titulaire ..... MM. **Berthelon**
Professeur sans Chaire ..... **Royal**
Maître-Assistant ..... **Tainturier**

Séméiologie et Propédeutique
Pathologie de la Reproduction - Obstétrique - Clinique

Chaire de Maladies Contagieuses - Zoonoses Législation Sanitaire.
Professeur titulaire ..... MM. **Saurat**
Maître de Conférences, non Chef de Service ..... **Chantal**

Maladies Contagieuses - Zoonoses
Législation Sanitaire

Maître-Assistant ..... M. **Ganière**

Chaire de Pathologie générale - Microbiologie Immunologie.
Professeur titulaire ..... MM. **Lautié**
Maître-Assistant ..... **Meignier**

Microbiologie - Immunologie - Pathologie générale

Chaire de Zootechnie et Economie Rurale.
Professeur titulaire ..... MM. **Queinnec**
Maître-Assistant ..... **Darre**

Ethnologie - Génétique appliquée - Hygiène générale
Zootechnie - Elevage
Economie générale et des Productions animales

Chaire d'Alimentation.
Professeur titulaire ..... M. **Fallu**
Maître de Conférences, non Chef de Service ..... **Griess**
Maître-Assistant ..... **Paragon**

Botanique appliquée et Bromatologie
Agronomie - Alimentation

COURS COMPLEMENTAIRES — CHARGES D'ENSEIGNEMENT

Antibiothérapie des Maladies infectieuses ..... MM. **Monnier**
Aspect médical des Zoonoses ..... **Armengaud**
Energétique ..... **Labouche**
Initiation à l'Informatique Biomédicale ..... **Fernet**
Agronomie ..... **Combret**
Métabolisme ..... **Raynaud**

La Faculté et l'Ecole déclarent n'être pas responsables des opinions émises par les candidats.
(Délibération de la Faculté en date du 10 mai 1891 et du Conseil de l'Ecole en date du 13 juin 1924)

UNIV. LEIDEN BIBL.

A MES PARENTS ET BEAUX-PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

A MA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR ROUX

de l'Université Paul-Sabatier de Toulouse.

Qui a bien voulu accepter la présidence de notre jury de thèse.
Hommages respectueux.

A NOTRE JURY DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR LABIE

de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse.

En hommage à la qualité et à la clarté de son enseignement et pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a manifesté tout au long de nos études.

Avec toute notre reconnaissance.

MONSIEUR LE PROFESSEUR TOURNUT

de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse.

Qui nous a fait l'honneur et le plaisir d'accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Hommages respectueux.

A MONSIEUR LE MAITRE-ASSISTANT ECKHOUTTE

de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse.

Qui nous réserva toujours un accueil amical et nous prodigua une aide efficace.

A TOUS NOS MAITRES

DE L'ECOLE NATIONALE VETERINAIRE

DE TOULOUSE

A MON ONCLE,
LE DOCTEUR-VETERINAIRE BOIVERT

Qui nous a prodigué d'excellents et précieux conseils nous permettant de mener à bien ce travail.

A tous ceux qui nous ont apporté leur collaboration technique
et que nous remercions pour leur obligeant accueil :

- Les Etablissements SAUPIQUET & CASSEGRAIN
- La Société CEBAL
- Les Etablissement J.-J. CARNAUD

PLAN

AVANT-PROPOS

Première partie : DEFINITIONS ET DONNEES GENERALES.

I. Définition, nomenclature, évolution de l'emballage des semi-conserves.

II. Définition des conserves.

III. Données générales sur la stérilisation par la chaleur. Tendances actuelles et relation avec les emballages.

IV. Données générales sur le contrôle des conserves.

V. Réglementation. Textes de base concernant les emballages. Hygiène et toxicologie.

VI. Tests d'utilisation des emballages.

Deuxième partie : LE FER BLANC : Evolution récente.

I. Evolution du matériau de base.

II. Nomenclature actuelle. Euronorm : « Fer blanc - Norme de qualité ».

III. Les revêtements de protection - Les vernis.

IV. Evolution de l'ouverture des boîtes en fer blanc.

V. Techniques de contrôle.

Troisième partie : L'ALUMINIUM.

I. Propriétés physiques et chimiques du matériau.

II. Protection par les vernis.

III. L'ouverture facile.

IV. Techniques de contrôle.

V. Les boîtes mixtes « fer blanc - aluminium ».

Quatrième partie : LE VERRE.

I. Propriétés physiques et chimiques du matériau.

II. L'emballage actuel.

III. Techniques de contrôle.

Cinquième partie : LES EMBALLAGES SOUPLES ET SEMI-RIGIDES

I. Historique.

II. Les matériaux. Les produits annexes.

III. Choix, contraintes d'utilisation des emballages stérilisables.

IV. Tests de contrôle.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE

AVANT PROPOS

Depuis une quinzaine d'années, le conditionnement des produits alimentaires subit une très rapide évolution.

La gamme des matériaux fabriqués par les industries mécaniques, chimiques, parachimiques est telle qu'une connaissance approfondie de leurs propriétés est indispensable pour choisir ceux qui s'adaptent le mieux aux problèmes particuliers.

Les experts chimistes, toxicologues, biologistes doivent faire preuve de sagacité sans pour autant freiner trop systématiquement les développements dans ce domaine.

Le conditionnement n'avait auparavant qu'un rôle accessoire et temporaire de protection des denrées. Il a pris, actuellement, une importance considérable, étant donné le nombre de produits mis sur le marché et leur diversité.

De plus, il intervient puissamment dans la motivation d'achat en attirant par son caractère original, sa commodité de manipulation, de stockage, d'utilisation. Les qualités techniques, la valeur réelle de l'emballage sur le plan de l'hygiène, de la protection du produit, sont hautement recherchées.

La fonction économique de l'emballage est considérable. Les rédacteurs du V^{e} plan avaient fixé à 10 milliards le chiffre d'affaires devant être atteint en 1970 par cette branche d'activité. La réalité a dépassé la prévision.

Le rôle informatif de l'emballage se précise de plus en plus dans l'esprit du législateur. De nombreux décrets définissent les dénominations de produits et garanties de composition qui doivent être portées à la connaissance de l'utilisateur. Le rôle et la pression des organismes groupant les consommateurs se fait plus nettement sentir.

La fonction technique de l'emballage se complique chaque jour du fait même de l'apparition de multiples matériaux s'ajoutant ou se substituant aux matériaux classiques.

Il est indispensable de distinguer les différents types d'emballages suivant leur vocation :

— simple moyen de conditionnement d'un produit frais, améliorant l'hygiène des manipulations ;

— protections accrues d'un produit frais, améliorant le délai de conservation, le plus souvent de quelques jours, par suite d'une performance particulière de l'emballage, tenue au vide, atmosphère d'azote, opacité, perméabilité sélective éventuellement, etc. ;

— conditionnement d'une semi-conserve obtenue par un traitement thermique à basse température, par acidification, ou autre moyen autorisé ;

— conditionnement d'une conserve, obtenue par un traitement thermique à haute température, avec maintien d'une étanchéité totale et absence dans le temps d'inter-action défavorable entre le produit et l'emballage.

Le but de ce travail est de faire plus particulièrement le point des données actuelles concernant les emballages destinés à contenir des produits alimentaires stérilisés et stabilisés conformément à la définition légale des conserves.

La distinction entre les conserves et certaines semi-conserves en boîtes métalliques apparaît relativement difficile aux yeux du profane.

L'utilisation de matériaux plastiques, thermoscellés rend le problème plus délicat encore. Un bref rappel de nomenclature des semi-conserves paraît en conséquent indispensable.

L'apparition, à côté des emballages traditionnels pour conserves, de conditionnements semi-rigides ou souples, intégrant les matières plastiques, impose d'en connaître les caractéristiques, la technologie d'utilisation, les contraintes de stérilisation, pour permettre d'en mesurer les limites de fiabilité et d'en déterminer les critères de contrôle.

Le vétérinaire, appelé à pratiquer l'inspection des denrées alimentaires sur les lieux mêmes de fabrication ou de distribution ou encore appelé à juger de l'expertise d'une denrée, ne peut ignorer aucun des aspects technique, biologique, réglementaire de ce problème.

Certes, sa préoccupation première demeure de vérifier la salubrité des denrées inspectées. Cependant, sa conduite face à un lot de produits fabriqués est profondément éclairée par la compréhension des données industrielles.

Son intervention ne peut avoir son plein sens sans une interprétation aussi complète que possible du cas étudié.

PREMIERE PARTIE

DEFINITIONS ET DONNEES GENERALES

I. — DEFINITION, NOMENCLATURE, EVOLUTION DE L'EMBALLAGE DES SEMI-CONSERVES

Les semi-conserves destinées à l'alimentation humaine sont définies par l'article 2 du décret du 10 février 1955.

Sont considérées comme semi-conserves au sens de ce décret, les denrées alimentaires d'origine végétale ou animale, périssables, conditionnées en récipients étanches aux liquides et ayant subi, en vue d'en assurer une conservation limitée, un traitement autorisé par arrêté.

A l'heure actuelle, aucun arrêté n'a été pris pour apporter les précisions nécessaires, sauf en ce qui concerne certaines règles de marquage et d'étiquetage :

— sur l'emballage lui-même :

- nom du pays d'origine,
- lettre conventionnelle caractérisant l'année,
- lettres conventionnelles caractérisant mois et jour ou nombre compris entre 1 et 365 ou 366 ;

— sur les étiquettes ou illustrations :

- nom ou marque du fabricant,
- adresse du fabricant ou du vendeur,
- poids suivant modalités,

- nom du pays d'origine pour les conserves importées,
- mention « à entreposer au froid » en lettres de 4 mm de hauteur minimum.

Compte tenu de la production de plus en plus grande de produits emballés sous sachets plastiques, il apparaît absolument nécessaire que les pouvoirs publics dégagent une position dans le domaine des semi-conserves.

Une commission du Centre National de Coordination et de Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation (C.N.E.R.N.A.) y travaille actuellement. A cette occasion, une liste-inventaire des semi-conserves commercialisées en France a été établie.

On y distingue deux grandes catégories :

1° - *les semi-conserves pasteurisées :*

- jambons et épaules (en grosses boîtes),
- foie gras et pâté de foie gras,
- rillettes*,
- jambonneaux,
- confits d'oie et de canard*,
- saucisses de Strasbourg et de Francfort*,
- noix de porc*,
- brandade de morue*,
- jambon en tranches (en petites boîtes)*,

Il s'agit donc en général de préparations de viandes et dont la présentation en boîtes rappelle celle des conserves.

* Ces produits peuvent également être stérilisés.

2° - *les semi-conserves non pasteurisées :*

- filets d'anchois à l'huile,
- filets de harengs saurs à l'huile,
- harengs au vinaigre,
- rollmops,
- harengs et merlans frits sous marinade,
- rogues et laitances de hareng à l'huile,
- caviar et œufs de poisson,
- pâte, crème et beurre d'anchois,
- concombres lactiques et cornichons aigres-doux*,
- museau de bœuf (ou de porc) au vinaigre*,
- olives en saumure légère*,
- légumes (tomates, piments, haricots verts [cuits], cœurs d'artichauts, etc. à l'huile).

Ces semi-conserves concernent surtout les poissons préparés en marinade ou au sel.

La première catégorie existe également en conserves : produits de pH égal ou supérieur à 4,5 et stérilisés. Sous forme de semi-conserves, ces produits sont seulement pasteurisés. La conservation en est donc limitée, sous réserve en outre d'un entreposage au froid indispensable. Les emballages doivent être totalement étanches aux liquides, aux gaz et aux micro-organismes.

Pour cette catégorie, la définition des semi-conserves est insuffisamment précise :

— le décret prévoyait un double étiquetage avec mention « à entreposer au froid » et mention « à consommer

* Ces produits peuvent également être pasteurisés ou stérilisés.

avant le ... » ; la mise en vigueur de cette seconde prescription n'est pas encore faite.

— aucun texte ne précise à quelle température correspond le qualificatif « au froid ». Il paraît raisonnable, sauf indications contraires, de la considérer comme synonyme de « température positive mais inférieure à + 10° C ».

La seconde catégorie correspond à des produits dont la conservation est liée à l'action inhibitrice du développement microbien propre au sel et au vinaigre en particulier. Les conditions de stockage sont moins sévères encore que le froid soit préférable. Dans ce cas, les emballages doivent répondre au critère d'étanchéité aux liquides, seul retenu du reste dans la définition actuelle.

Les matériaux mis au contact des aliments, surtout s'il s'agit de plastiques, ne sont pas toujours totalement inertes. L'agressivité des solutions de sel et de vinaigre doit conduire au souci particulier du comportement de l'emballage pour cette catégorie de semi-conserves.

Dans la pratique, il n'est pas toujours facile de distinguer si le produit que l'on achète est une conserve, une semi-conserve ou un produit frais.

Le C.N.E.R.N.A., déjà cité, a émis, le 6 mai 1968, les vœux suivants :

> *« Que toute denrée alimentaire, en récipient hermétique (métal, verre ou plastique) ayant reçu un traitement assurant une conservation limitée, soit considérée comme une semi-conserve, c'est-à-dire soumise aux règles d'étiquetage prévues par l'article 5 du décret du 10 février 1955, et que, au contraire, toute denrée présentée de manière analogue mais n'ayant subi aucun traitement, soit obligatoirement signalée à l'acheteur par une mention claire du caractère périssable de cette denrée. »*

Il est certain que le risque est important avec l'évolution des emballages, de voir commercialiser des

produits de durée de conservation très différente, sous des types d'emballages, en apparence au moins, identiques aux yeux du consommateur.

Conditionnées en emballages traditionnels fer blanc, verre, les semi-conserves offrent, en dehors de leurs qualités propres, toute sécurité sur le plan des échanges avec l'ambiance et des conséquences qui en découlent.

Conditionnées en emballages plastiques, elles offrent toute sécurité sur le plan de la migration des substances toxiques, dans le cadre du respect de la réglementation française.

Par contre, suivant les besoins et catégories de semi-conserves, on demandera à l'emballage en matière thermoplastique d'avoir telles ou telles caractéristiques concernant généralement plusieurs des propriétés suivantes : propriétés mécaniques élevées, imperméabilité aux gaz et aux vapeurs, résistance aux huiles et graisses, imperméabilité aux arômes, etc.

Les matières thermoplastiques que l'on trouve sur le marché ne répondent, d'une manière générale, qu'à certaines exigences spécifiques. C'est pourquoi on combine le plus souvent plusieurs films pour cumuler des propriétés complémentaires (technique de contre-collage, de coextrusion).

La perméabilité aux liquides n'est pas un problème actuellement.

La perméabilité bactériologique peut être anormale par suite de l'existence de micro-trous. Là encore, l'utilisation des complexes laminés et contre-collés tend à annuler les effets des micro-trous.

Plus subtile, demeure la perméabilité aux gaz de l'ambiance. La véritable difficulté se situe d'ailleurs au niveau des produits frais, le degré de perméabilité à l'oxygène pouvant être sélectif soit de germes aérobies soit de germes anaérobies, une faible perméabilité pouvant même exalter le développement des organismes micro-aérophiles (lactobacilles).

Pour certaines semi-conserves (salées, acides), la pénétration d'air dans l'enceinte reste un point préoccupant. L'oxydation est un facteur important d'altération, responsable de l'apparition d'acides gras désagréables et de la rancidité.

L'utilisation, pour les semi-conserves, de complexes divers augmente très sensiblement les performances

- P V C + saran
- Polystyrène + P V C
- P V C + Polyoléfines.

Avec les complexes aluminium + plastiques, la sécurité se situe au niveau de celle des conserves véritables, pour ce qui concerne les échanges avec l'ambiance.

On peut penser que, dans le cadre d'une réglementation plus précise, le législateur serait bien inspiré de prévoir, pour toutes les semi-conserves, l'utilisation de matériaux assurant une totale étanchéité jusqu'à la date limite d'utilisation, qui devra être la règle pour ces produits.

En effet, le décret n° 72 937 du 12 octobre 1972 répond aux vœux de la commission du C.N.E.R.N.A. et comble les lacunes signalées plus haut dans l'application des textes précédents.

L'article 3, en particulier, impose la notion de la date de péremption et, le cas échéant, de l'indication de la température d'entreposage :

> « *Dans le cas de produits altérables, c'est-à-dire de semi-conserves ou de produits d'une durée de conservation plus limitée, l'inscription, sous la responsabilité du conditionneur, d'une date de péremption accompagnée, le cas échéant, de l'indication des conditions d'entreposage et, en particulier, de la température recommandée et pour laquelle la durée de conservation a été estimée ; les fruits et légumes frais ne sont pas assujettis à ces prescriptions.* »

La mise en application est prévue un an après publication (J.O. du 14-10-1972). Il ne fait aucun doute que ce texte contribuera à éclairer le consommateur et qu'il conduira à une discrimination encore plus stricte des emballages en fonction de leurs performances.

II. — DEFINITION DES CONSERVES

Les conserves sont également définies par le décret du 10 février 1955.

Sont considérées comme conserves, les denrées alimentaires d'origine végétale ou animale, périssables, dont la conservation est assurée par l'emploi combiné des deux techniques suivantes :

1) conditionnement dans un récipient étanche aux liquides, aux gaz, aux micro-organismes à toute température inférieure à 55° ;

2) traitement par la chaleur ou tout autre mode expressément autorisé. Actuellement, seule la chaleur est admise.

Ce traitement doit avoir pour but de détruire ou d'inhiber totalement les enzymes, les micro-organismes et leurs toxines, dont la présence ou la prolifération pourrait altérer la denrée et la rendre impropre à la consommation humaine.

Ces condtions sont impératives :

— L'étanchéité doit être totale. La limite, température inférieure à 55°, constitue une garantie contre les températures ambiantes susceptibles d'être rencontrées au stade du transport ou de la distribution.

Mais il est bien évident que cette caractéristique d'étanchéité doit être observée à toute température susceptible d'être atteinte au cours du processus de stérilisation.

— Le traitement par la chaleur est, dans l'état actuel des connaissances, le seul traitement physique ayant fourni la preuve de son efficacité et de son innocuité. Il n'est pas démontré que les mêmes garanties soient données par d'autres traitements, irradiation, traitement par les micro-ondes ou hyperfréquences en particulier.

Les règles de marquage découlent, comme pour les semi-conserves, du décret du 15 avril 1912, complété par les dispositions du décret du 10 février 1955.

— *marquage par inscription directe sur le récipient :*

- nom du pays d'origine,
- lettre conventionnelle caractérisant l'année,
- lettres conventionnelles caractérisant le mois et le jour ou nombre compris entre 1 et 365 ou 366,
- lettre ou signe conventionnel identifiant l'usine de fabrication, suivant un code déposé par le fabricant auprès du Service de la Répression des Fraudes,
- Numéro du fabricant, identification qui est obligatoire chaque fois que la vente au consommateur n'est pas effectuée sous une marque commerciale déposée, appartenant au fabricant lui-même.

— *Sur les étiquettes ou illustrations :*

- nom du fabricant ou marque déposée,
- adresse du fabricant ou du vendeur,
- dénomination de vente conforme,
- poids et composition suivant modalités,
- nom du pays d'origine pour les produits importés.

Dans le cadre de cette définition, aucune limitation n'apparaît sur la nature des matériaux pouvant servir d'emballage à une conserve *sensu stricto*. Cependant, aucune confusion n'est possible sur les performances techniques auxquelles doivent satisfaire les récipients contenant des conserves.

III. — DONNEES GENERALES SUR LA STERILISATION PAR LA CHALEUR. TENDANCES ACTUELLES ET RELATION AVEC LES EMBALLAGES

Les données de base sont complexes mais, sans leur connaissance, la stérilisation devient une opération illusoire.

Les principaux facteurs à considérer sont :

— les espèces de micro-organismes à détruire,

— le nombre de germes,

— le pH du produit à stériliser et sa nature physico-chimique,

— la vitesse de pénétration thermique, en particulier au point du récipient le plus lent à s'échauffer,

— la température et la durée de la stérilisation.

On devra également tenir compte de facteurs complémentaires :

— distinction des produits s'échauffant par conduction ou par convection et lois de pénétration de la chaleur correspondantes,

— facteurs annexes de la pénétration thermique, nature des parois du récipient, délai de mise en régime de l'enceinte chauffante, format du récipient, température initiale du produit,

— influence parallèle du traitement thermique sur la destruction des enzymes, des vitamines, sur la dégradation des qualités organoleptiques du produit.

La connaissance de deux facteurs est indispensable pour assurer la stérilisation :

— le niveau de température que l'on se propose d'appliquer,

— la durée de l'action de cette température.

Dans la mesure du possible, on s'efforce d'obtenir un produit stérile. D'une manière générale, on n'atteint que la stérilité dite « commerciale » qui est pratiquement suffisante sous nos latitudes géographiques. Des critères plus stricts sont requis pour les conserves destinées à l'exportation dans les pays à climat tropical, pour certaines préparations diététiques et pour les « Baby Foods » par exemple.

Il n'entre pas dans le cadre du sujet de développer les données de base de la stérilisation.

Rappelons seulement que deux données expérimentales sont indispensables :

— courbe de mortalité des micro-organismes en fonction de la température, de la durée du chauffage et de la densité microbienne ;

— courbe de la température en fonction du temps au centre du récipient.

Après avoir établi la résistance thermique du Clostridium botulinum, bactérie pathogène la plus résistante à la chaleur, on s'est adressé, pour l'expérimentation en vue de l'établissement des barèmes de stérilisation, à des espèces non pathogènes et plus particulièrement à deux souches isolées par Cameron, et connues sous les références PA 3679 (Clostridium Sporogenes) et FS 1518 (Bacillus stearothermophilus Donk).

La courbe de destruction thermique des micro-organismes, de même que celle de l'inactivation des enzymes, suit une pente logarithmique. L'étude de la thermorésistance de Clostridium botulinum a permi de définir des valeurs létales en fonction du temps et de la température choisie, pour une concentration mricrobienne donnée. On a généralement pris comme base des études la réduction du nombre de spores de Clostridium botulinum de 10^{12} à 10°. La connaissance des valeurs létales a permis, avec une marge de sécurité toujours volontairement très importante, de définir dans la pratique la valeur stérilisatrice des traitements thermiques.

Pour la commodité de la détermination, on considère généralement la température du produit comme constante dans chaque intervalle d'une minute. La valeur stérilisatrice d'un traitement thermique apparaît donc comme la somme des valeurs partielles déterminées pour chaque minute, lors des trois phases successives d'une opération de stérilisation : montée en température, palier, refroidissement.

On a, bien entendu, déterminé les valeurs stérilisatrices nécessaires à atteindre, en particulier en fonction du pH du produit, pour l'ensemble des grandes catégories de conserves. Le tableau I donne une idée de la relation entre le pH et les valeurs stérilisatrices nécessaires.

De la connaissance du pH et de la valeur stérilisatrice à appliquer à un type de produit, découlent par conséquent les données pratiques de la stérilisation industrielle. Ces données sont fondamentales dans le choix d'un emballage puisqu'elles déterminent les contraintes physiques qu'il soit supporter et, par conséquent, les performances qu'il doit atteindre.

Les tableaux 2 et 3 donnent une indication sur l'acidité des aliments conservés et sur la résistance thermique comparée de divers micro-organismes.

Il convient d'ajouter que, dans la mesure où les problèmes de corrosion peuvent également être considérées, en partie du moins, comme corrolaires de l'acidité

des produits, cette notion revêt finalement une importance toute particulière dans le choix d'un emballage pour conserve. On peut indiquer, à props de l'acidité, qu'au-dessus de pH 5,5 il n'y a pas de corrosion (sauf cas particuliers et présence d'accélérateurs de corrosion) et que celle-ci est plus rapide dans la plage comprise entre pH 4 et 4,5 qu'à des pH inférieurs.

Cependant, les valeurs stérilisatrices calculées pour les produits à des niveaux différents de pH restent des données d'orientation. La fabrication dans des conditions d'hygiène assurant une faible contamination initiale, la cuisson prolongée avant l'emboîtage, le choix du format de l'emballage, sont autant de facteurs modifiant les données d'un barême de stérilisation. Lorsqu'on désire établir la courbe de pénétration thermique au sein d'un produit nouveau, il est souhaitable de conduire la stérilisation avec une marge importante par rapport à la durée qui apparaît normalement nécessaire à la lumière des considérations théoriques. Des résultats obtenus, on peut déduire la valeur stérilisatrice « correcte » que les examens bactériologiques et épreuves d'inoculation devront confirmer. (Tableaux 1, 2 et 3).

L'étude expérimentale de la pénétration de la chaleur dans une boîte de conserve est effectuée au moyen d'un thermo-couple.

On obtient ainsi, après avoir judicieusement placé la sonde de mesure, la courbe de température au point critique de la boîte.

Le point qui subit le chauffage le plus lent n'est pas forcément le centre géométrique de la boîte ni même le centre de la masse du produit. Il est donc nécessaire de multiplier les mesures pour déterminer le point critique. De nombreux modèles de thermo-couples sont utilisables. Une technique récente offre un attrait particulier.

Une sonde thermique (au lieu d'un thermo-couple) est introduite dans l'emballage et connectée à un

PRODUITS	pH	CLASSIFICATION DES PRODUITS	VALEUR STERILISATRICE (Fo)	AGENTS MICROBIENS D'ALTERATION
Epinards	7,0			Bactéries sporogènes anaérobies mésophiles, micro-organismes thermophiles et enzymes d'origine naturelle.
Pois	6,5			
Lait évaporé				
Corned beef	6,0	faiblement acides		
Saucisses			8-14	
Champignons, carottes		pH = 5,3 - 7,0		
Asperges, gros haricots	5,5			
		modérément		
Potage de tomates	5,0	acides		Limite inférieure de croissance de Clostridium botulinum.
Tomates	4,5	pH = 4,5 - 5,0	3-6	
Abricots, poires		acides	1	Bactéries thermorésistantes non sporogènes.
Pêches	4,0	pH = 3,7 - 4,5		
Jus d'oranges	3,5			Bactéries acidifiantes et sporogènes.
Confitures		fortement		
Baies		acides	10 mn	
Légumes au vinaigre	3,0	pH < 3,7	> 88° C	Levures et moisissures.
Jus de citron	2,5			

Tableau 1. — D'après LANGE H.J.

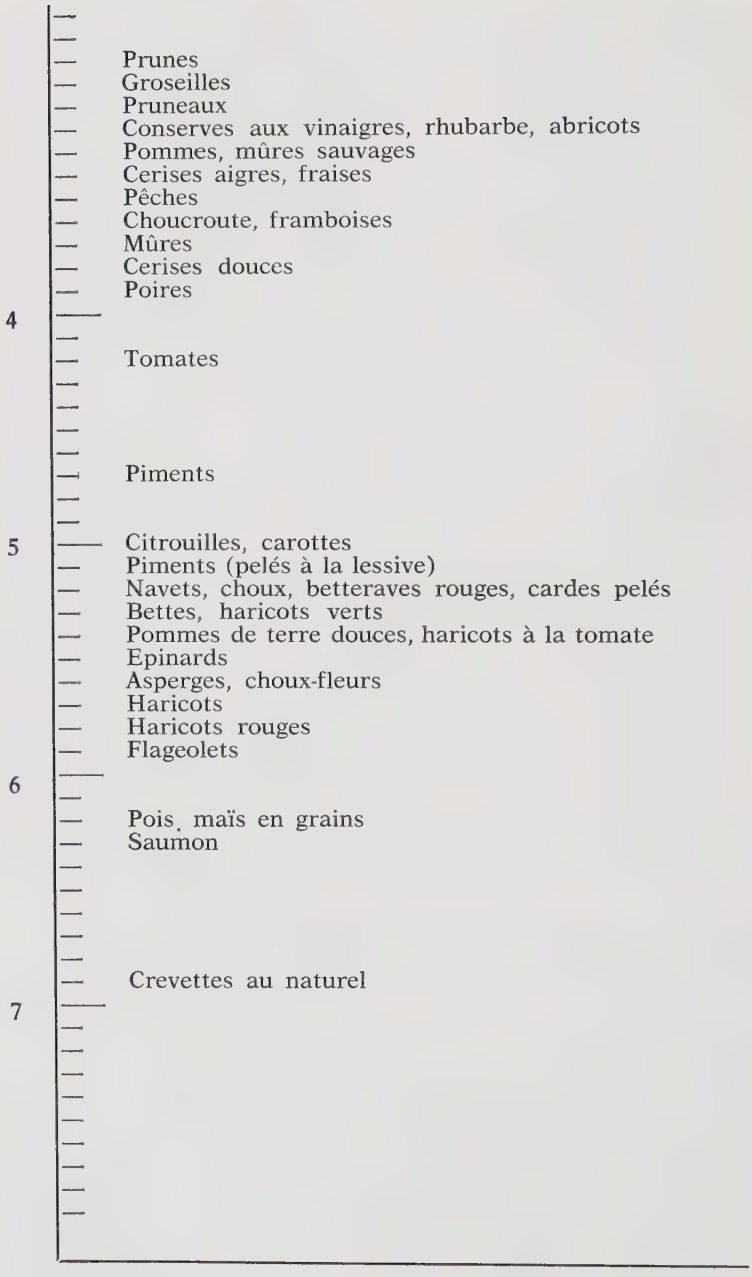


Tableau 2 — Acidité des aliments conservés exprimée en pH (d'après BIGELOW).

GROUPES MICROBIENS	RESISTANCES THERMIQUE (minutes)
Produits de faible acidité (pH > 4,5)	
Thermophiles	D 250 = 121° C
Groupe du sûrissement sans bombage (B. stearothermophilus)	4,0 - 5,0
(un monstre de résistante a été signalé)	50
Groupe des bactéries gazogènes (C. thermosaccharolyticum)	3,0 - 4,0
Bact. formant de l'hydrogène sulfuré (C. nigrificans)	2,0 - 3,0
Mésophiles	
Anaérobies putréfiants : C. botulinum (types A et B)	0,10 - 0,20
C. sporogènes (dont le PA 3679)	0,10 - 1,5
Produits acides (pH 4,0 - 4,5)	
Thermophiles : B. coagulants (mésophile facultatif)	0,01 - 0,07
(B. thermoacidurans dans le cas du jus de tomates)	D 212 = 100° C
Mésophiles : B. polymyxa et B. macerans	0,10 - 0,50
Anaérobies butyriques (C. pasteurianum)	0,10 - 0,50
Produits très acides	
Mésophiles non sporulés	D 150
	0,50 - 1,00
(exception : Byssochlamys fulva ou nivea)	D 190 0,50 - 1,00

Tableau 3 — Résistance thermique comparée de divers micro-organismes
D'après C.-R. STUMBO « *Thermobacteriology in food Processing* »,
Academic rPess, New York, 1965.

émetteur radio miniaturisé. Une antenne, placée dans l'autoclave transmet les signaux radio à un récepteur extérieur à l'autoclave. Les fréquences émises sont en relation directe avec la température. La réponse est très rapide au moindre changement de température qui est reflété par la fréquence de la transmission radio, et il est possible d'obtenir un profil thermique pratiquement continu. Cet équipement (Aérotherm Cooporation) est particulièrement intéressant pour les emballages plastiques, à l'intérieur desquels on peut introduire éventuellement l'ensemble, sonde de mesure et transmetteur, sans solution de continuité dans l'emballage thermoscelié.

Parallèlement aux données scientifiques, l'évolution technique et industrielle des appareils destinés à stériliser les conserves a tenu compte d'une part de la mesure rigoureuse des valeurs stérilisatrices à appliquer et, d'autre part, des moyens techniques à mettre en œuvre pour répondre aux exigences de la production :

— stérilisateurs continus à grand débit,

— équilibrage par surpression externe des pressions s'exerçant à l'intérieur des emballages pendant la stérilisation,

— rotation sur eux-mêmes des récipients pour accélérer la pénétration thermique dans les cas de convection lente,

— utilisation de températures élevées, supérieures à 120° C pendant des temps nettement plus courts, pour mieux conserver les qualités organoleptiques et biologiques des produits.

L'intérêt de cette évolution technique est évident :

— identité de stérilisation pour tous les éléments à stériliser,

— diminution des effets mécaniques imposés aux emballages,

— sécurisation des opérations,

— adaptation des cadences de stérilisation à la rapidité de la production,

— amélioration qualitative des produits.

La tendance actuelle est donc aux stérilisations à haute température et temps court. Elle prend appui sur les travaux théoriques considérables effectués depuis un demi-siècle sur la détermination de la thermo-résistance bactérienne et sur les modifications par la chaleur des caractères organoleptiques des conserves.

Cependant, des phénomènes particuliers apparaissent. Par exemple, la régénération de l'enzyme peroxydase. Les barèmes à établir doivent donc tenir compte des transformations lentes susceptibles de se produire après stérilisation, transformations en relation avec l'activité résiduelle ou la régénération de certaines enzymes.

La stérilisation au stade industriel ne peut être étudiée correctement que dans le cadre de chaque problème particulier.

Dans les autoclaves ordinaires, un matériau résistant, métal ou verre, s'impose. Le plus souvent, seule la phase de refroidissement bénéficie d'une régulation de pression. Le refroidissement sous pression contrôlée peut être considéré comme indispensable avec l'emballage en aluminium rigide et avec le bocal en verre, en fonction du type de capsule utilisé.

Il est séduisant de penser utiliser des matériaux plastiques ou des complexes souples dont les avantages sont connus : réduction de volume et de poids, ouverture facile, réchauffage rapide, élimination plus facile de l'emballage. Le problème majeur à résoudre est celui de l'établissement des conditions de contre-pression nécessaires pour éviter toute déformation de l'emballage. Cette condition est remplie dans les appareils continus à régulation pneumo-hydro-statique. La programmation électronique permet en outre d'éviter les fausses manœu-

vres, toujours possibles en conduite manuelle sur les appareils discontinus qui sont munis de régulations de pression. On peut ajouter qu'avec les procédés de conditionnement aseptique (MARTIN-DOLEFLASH 18, etc.), il devient théoriquement possible de se libérer complètement de l'influence du matériau d'emballage et de sa résistance aux contraintes physiques.

Ce rappel des données de base de l'industrie de la conserve était nécessaire pour établir le schéma des relations étroites existant entre les données techniques de la stérilisation et le choix des matériaux de conditionnement.

Dans un domaine où la fiabilité du résultat doit demeurer la préoccupation fondamentale, les techniciens ne peuvent accéder aux désirs des services commerciaux que dans la mesure où l'évolution de la technologie de fabrication et de stérilisation est compatible avec le degré de performance des emballages.

Mais, inversement, l'évolution des matériaux d'emballage doit être suivie en permanence, en particulier chaque fois qu'elle améliore les conditions physiques de la pénétration thermique et la qualité biologique du produit traité par la chaleur.

IV. — DONNEES GENERALES SUR LE CONTROLE DES CONSERVES

Toute opération de contrôle sur les conserves, au stade de la fabrication ou à la réception d'un lot, suppose l'observation des règles classiques de prélèvements et de la valeur statistique d'interprétation des résultats.

Pour éviter toute équivoque, précisons que nous ne nous intéressons pas, dans ce rappel, au problème de réception des échantillons.

Lorsqu'une anomalie est caractérisée et localisée, un échantillon de faible importance doit suffire. Mais il peut être nécessaire de disposer d'un nombre de prélèvements beaucoup plus important, une centaine par exemple.

L'expertise d'une conserve peut comporter les aspects suivants :

— appréciation qualitative, organoleptique,

— appréciation quantitative, conformité à des normes de remplissage,

— analyse chimique du produit,

— analyse des gaz inclus,

— analyse bactériologique, pouvant comprendre l'épreuve d'incubation à 30-32° et à 50-55°, le contrôle de la stabilité du pH après incubation, l'examen bactérioscopique du produit, un prélèvement aseptique pour ensemencements,

— examen de l'emballage pouvant comprendre l'appréciation de la déformation (bombage ou flochage), l'examen mécanique des sertis ou zones de scellage, la recherche des fuites, l'état des surfaces au contact du produit ou de l'espace libre, la qualité du matériau lui-même.

L'épreuve d'incubation doit durer 8 à 10 jours à 30° et 4 à 5 jours à 55°. Cependant, certaines réactions sont plus lentes. Il paraît plus prudent (notamment en matière de légumes) de poursuivre l'épreuve d'incubation à 55° au-delà du cinquième jour et de la prolonger 8 à 10 jours au total. Sur le plan expérimental, l'incubation à 37° peut être prolongée un ou plusieurs mois avec profit (notamment conserves de viandes et de poissons).

En présence d'une altération, il est indispensable de déterminer l'origine microbiologique ou non de cette

altération. L'épreuve d'incubation, si elle a été nécessaire, est suivie d'un prélèvement et d'un examen bactériologique par les méthodes classiques.

Des examens de caractère physique et chimique comporteront l'analyse des gaz inclus et l'examen attentif des réactions de corrosion de l'emballage.

Si l'altération est d'origine microbienne, le diagnostic bactériologique est souvent suffisamment net pour distinguer le produit altéré par une recontamination après stérilisation (récipient non étanche) et le produit altéré par défaut de stabilisation (sous-stérilisation). Cependant, certains cas demandent une attention particulière, lorsque la recontamination est susceptible de se produire au niveau d'eaux de refroidissement traitées et sélectives en elles-mêmes de la flore microbienne (forte chloration par exemple).

Dans le cadre du sujet traité, nous ne considérons que les aspects du contrôle en rapport avec la qualité de l'emballage.

En particulier, nous aborderons les tests susceptibles de mesurer le niveau de performance (au moment du choix de l'emballage), de sécuriser l'utilisation industrielle (contrôle sur ligne de fabrication) ou de démontrer le degré d'étanchéité (expertise d'un produit), sans pour autant négliger l'examen des états de surfaces et de la qualité intrinsèque du matériau.

V. — REGLEMENTATION : — *Textes de base concernant les emballages,* — *Hygiène et toxicologie.*

La doctrine réglementaire a été déterminée par le décret du 15 avril 1912, en application de la loi du 1er août 1905 :

> « *Il est interdit de mettre au contact de toute denrée destinée à l'alimentation, des métaux ou matières autres que ceux dont l'emploi est déclaré licite par*

arrêtés pris conjointement par les ministres de l'Intérieur, de l'Agriculture, du Commerce et de l'Industrie, sur avis du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France et de l'Académie de Médecine. »

Les textes spécifiques sont nombreux concernant les métaux, les soudures, le verre, etc.

L'arrêté du 15 novembre 1945 complète les textes plus anciens et introduit les premières réglementations sur les plastiques (article 2), vernis (article 2), l'aluminium et ses alliages (article 3).

Mais l'année 1950 voit le début du développement des matières plastiques.

La circulaire du 23 juin 1950, n° 159, intervient rapidement :

« *le développement pris par l'industrie des matières plastiques nécessite l'établissement d'un texte complétant, sur cette question, l'arrêté du 28 juin 1912.* »

Ce texte établit les bases de la réglementation actuelle concernant les matériaux eux-mêmes et également les substances identifiables qui les accompagnent : solvants, plastifiants, stabilisants, produits de charge, siccatifs, pigments, vernis, etc.

Cette circulaire a été complétée par l'autres dont nous rappelons seulement la référence :

— circulaire n° 162 25 avril 1952
— circulaire n° 165 12 janvier 1954
— circulaire n° 170 2 avril 1955
— circulaire n° 172 26 juin 1956
— circulaire n° 175 25 mars 1959
— circulaire n° 176 2 décembre 1959
— circulaire du 6 novembre 1959

La circulaire 159 est un texte de base draconien si l'on s'en tient à ses termes, car les matériaux placés au contact des denrées alimentaires ne doivent céder à

celles-ci aucune trace de leurs constituants qui ne se trouve pas normalement dans les aliments, ni aucune proportion d'un élément normal susceptible d'entraîner un dépassement de la teneur que l'on trouve habituellement dans les aliments.

Tous les spécialistes sont d'accord pour dire qu'il est impossible d'éviter un échange d'éléments entre deux substances en contact. C'est pourquoi il serait plus réaliste d'imposer un taux limite maximum à toute susbtance susceptible de migrer dans un aliment (au contact d'un emballage par exemple).

La circulaire du 2 avril 1969 revient sur cette question en précisant les conditions d'inertie exigées. Elles reposent sur 3 considérations de base :

— pas d'interaction notable au point de vue physique ou chimique entre le matériau et la denrée,

— pas d'influence sur l'état sanitaire de la denrée et en particulier pas de contamination bactériologique,

— absence de tout risque pour la santé publique résultant de la présence prévue ou accidentelle de certains constituants ou composants techniques du matériau. En particulier les matériaux ne doivent céder, dans les conditions d'emploi les plus défavorables, aucune quantité de substance ou de matière susceptible de modifier anormalement la composition des denrées en leur conférant un caractère nocif ou en altérant les caractères organoleptiques.

L'autorisation d'une substance nouvelle est donc logiquement subordonnée au dépôt d'une demande accompagnée d'un dossier technique auprès du Service de la Répression des Fraudes et à des examens toxicologiques dont le protocole est défini par la circulaire du 12 septembre 1963.

Sans entrer dans le détail des aspects toxicologiques du problème, on peut brièvement rappeler les phases d'une étude toxicologique :

— *1re phase* : épreuve de toxicologie aiguë, qui est loin d'être suffisante ; c'est un crible et elle doit seulement être considérée comme telle.

— *2e phase* : épreuves d'intoxication à plus ou moins long terme par absorptions répétées. C'est l'aspect le plus important de l'étude toxicologique, destinée à mettre en évidence les principaux phénomènes de :

- propriété cumulative,
- sommation des effets,
- nocivité par des mécanismes indirects.

Il suffit de rappeler les deux principes adoptés par les experts du Comité EUROTOX :

Principe I.

« L'addition d'une substance étrangère aux aliments ne doit être autorisée que si cette substance ne provoque aucun effet toxique après administration prolongée par voie orale, à au moins deux espèces animales (dont l'une de préférence ne soit pas un rongeur), à des doses considérablement supérieures à celles pouvant se rencontrer dans l'alimentation. Chez l'une des espèces, l'observation doit être prolongée pendant toute la vie et sur deux générations ».

Principe II.

« Aucune substance ne peut être considérée comme consommable sans danger par l'homme si elle s'est révélée indiscutablement cancérogène chez une espèce anima-

le quelconque, à quelque dose que ce soit, et par quelque voie d'administration que ce soit. »

La réglementation française résulte donc de l'établissement de listes limitatives de produits autorisés, concernant les matériaux et les substances qui les accompagnent. Les décisions communautaires ont, du reste, adopté le principe des listes « positives » de substances d'innocuité connue, ou, le cas échéant, démontrée par des études préalables approfondies.

L'avalanche de matériaux nouveaux a mis en évidence la lourdeur relative du système des arrêtés ministériels.

L'administration a donc recours le plus souvent à la procédure d'autorisations provisoires par circulaires. Le caractère évolutif de ces circulaires et leur valeur juridique contestable en l'absence d'arrêtés ne peut être qu'une étape en attendant la venue d'une réglementation communautaire.

VI. — TESTS D'UTILISATION DES EMBALLAGES

Les qualités fondamentales d'un matériau (et d'un emballage mis en forme) étant connues, le test pratique le plus logique consiste alors à fabriquer un produit déterminé et à le mettre en observation pendant le temps jugé nécessaire pour apprécier expérimentalement la durée normale de survie du couple emballage-produit.

L'observation à température ambiante (15 à 20° C) est poursuivie pendant 6 mois à 3 ans, le cas échéant.

La connaissance du comportement accéléré de l'emballage est particulièrement souhaitable chaque fois qu'un phénomène de corrosion est susceptible d'intervenir. La température de « vieillissement » accéléré est choisie le plus souvent égale à 37/38° C. La température exerce, en effet, une action considérable sur la vitesse de corrosion qui double sensiblement pour toute élévation de 10° C.

Aussi, une boîte testée qui résisterait 24 mois à 15° C, ne tiendra que 6 mois à 35° C et 3 mois à 55° C.

L'évolution du comportement de l'emballage pendant 3 à 12 mois constitue un test très solide, compte tenu de l'accélération de la corrosion sous l'effet de la température.

Des examens périodiques sont pratiqués sur les séries mises en expérience. Ils peuvent porter sur le comportement de l'emballage lui-même et sur la qualité du produit au contact de l'emballage, du moins pour les échantillons conservés à température ambiante.

Les principaux examens concernent :

— la déformation de l'emballage (par modification de pression interne),

— la recherche des fuites, des perforations au niveau des incisions du délaminage des complexes aluminium/plastique,

— l'examen interne de l'emballage, tenue des vernis, attaque du métal, sulfuration, corrosion,

— l'analyse des gaz inclus,

— le dosage d'étain libre ou lié,

— la détection d'odeurs ou de saveurs anormales pouvant apparaître (catty-odor),

— l'étude microbiologique peut être utile pour confirmer les problèmes d'étanchéité.

Le comportement du couple emballage-produit, notamment pour la corrosion, peut être suivi par les tests de vieillissement accéléré. Ceux-ci n'apportent cependant qu'un constat de comportement et sont, malgré tout, de longue durée.

Pour obtenir plus rapidement des réponses, on propose différentes méthodes d'examen. Les méthodes de perte de poids sont peu sensibles, surtout dans le

cas où le test est de courte durée ; l'analyse chimique de la teneur en fer ou en étain (étudiée par ROOT) est longue et ne donne pas la compréhension du phénomène de corrosion.

Des méthodes récentes, développées en particulier au laboratoire d'Etudes et de Recherches des Emballages Métalliques, paraîssent susceptibles de développements importants :

— test de corrosivité,

— mesure de la résistance de polarisation,

— test de courant imposé.

Le test de corrosivité, en particulier, proposé par KOEMHER et DALY, est basé sur la création de couples entre les métaux jusqu'à obtention d'un équilibre. Le test consiste à déterminer la polarité de chaque électrode (étain, fer, soudure) et l'intensité du courant de chaque couple.

En faisant des corrélations entre les données du test de corrosivité et les résultats des tests d'entreposage, on peut penser pouvoir prévoir l'attaque et même la perforation du métal.

Ces méthodes électrochimiques sont actuellement applicables à l'examen du fer blanc.

Cependant, un emballage ayant satisfait à l'ensemble des critères énoncés, ne peut être retenu qu'après avoir également subi avec succès des épreuves de résistance aux chocs, manipulations, dans des conditions expérimentales, susceptibles de reproduire les cas les plus défavorables (écrasement par la charge au stockage, transports sur longues distances, chutes, etc.).

Les études peuvent concerner l'emb allage au contact direct du produit alimentaire, le sur-emballage individuel qui est la règle pour les emballages souples, les unités d'expédition (caisses, cartons, etc.).

Une collaboration précieuse peut être apportée, dans ce domaine, par le Laboratoire Général pour Emballages*, créé en 1955, dont l'équipement est l'un des plus complet sur le plan européen.

Il offre une gamme étendue de services : essais, contrôles, expertises, recherches, voire délivrance de marques de qualité.

* Laboratoire Général pour Emballages : 105, boulevard Suchet - PARIS (16e)

DEUXIEME PARTIE

LE FER BLANC : Evolution récente

La boîte de conserve en fer blanc reste la forme traditionnelle d'emballage pour les conserves.

On sait que le fer blanc est constitué par une feuille d'acier doux de 0,20 à 0,30 mm d'épaisseur, recouverte sur ses deux faces d'une mince couche d'étain pur. La couverture d'étain varie selon le type de fer blanc et, par conséquent, selon l'usage à considérer.

Quant à la boîte, elle se compose d'un rectangle de fer blanc replié pour former un cylindre soudé le long de sa génératrice et de deux fonds qui ferment le cylindre à ses extrémités. L'un, dit fond de fabrication, est mis en place par le fabricant de boîtes ; l'autre, dit fond de fermeture, est posé par le fabricant de conserves, après remplissage. L'ouverture dite à décollage résulte de la mise en place d'un fond de fabrication soudé et non serti et qui s'enlève par enroulement autour d'une clef.

Les qualités de l'emballage en fer blanc restent très appréciables : résistance aux contraintes mécaniques et thermiques, opacité, imperméabilité. C'est, de plus, un produit industriel susceptible d'être fabriqué et rempli sur des équipements très automatiques et à très grande vitesse de production.

Ses dimensions, son aspect traditionnel, donnent à penser qu'il s'agit d'un matériau figé dans ses caractéristiques. Pourtant, la somme des travaux de recherches consacrées au fer blanc est considérable. Dans la dernière décennie, une évolution importante s'est produite à tous les stades :

— qualité des aciers de base,

— techniques d'élaboration du fer blanc,

— choix des vernis,

— résistance à la corrosion,

— allègement des tôles,

— facilité d'ouverture.

I. — EVOLUTION DU MATERIAU DE BASE

La matériau de base est l'acier, obtenu par les procédés à l'oxygène (four THOMAS modifié - procédé KALDO suédois). Ces procédés permettent un réglage précis de la composition de l'acier avec élimination complète ou persistance de taux résiduels très faibles de divers éléments et, notamment, de phosphore.

Les caractéristiques du métal sont modifiées. Les techniques actuelles : mode de coulées, laminage à froid en bande, conditions du recuit, écrouissage, permettent seules de produire des tôles fines à partir d'aciers aussi purs.

La tendance générale étant d'alléger l'emballage sans réduire pour autant sa résistance mécanique, les aciéries ont mis au point des feuilles d'acier d'épaisseur de plus en plus faible mais contrebalancée par des caractéristiques mécaniques plus élevées. Le fer double-réduction (2 C.R. des Américains ; « SOLLEGE », de la SOLLAC, France) est obtenu par deux laminages-froids, l'un avant, l'autre après recuit. Ce matériau peut descendre à 0,17 - 0,15, voire 0,12 mm d'épaisseur. Il est particulièrement raide et compense ainsi sa faible épaisseur. Rappelons que les fers normalement utilisés en France ont une épaisseur de 0,22 à 0,30 mm selon usages et formats des boîtes.

L'étamage électrolytique a été rendu possible par la fabrication d'acier en bande provenant des laminages à froid. Le dépôt électrolytique de l'étain, outre l'économie de ce métal, a profondément modifié le comportement

du fer blanc en accroissant la résistance à la corrosion grâce à la présence presque sans faille d'un film d'étain protecteur de l'acier.

Des perfectionnements sont apportés par la meilleure connaissance de la couche intermédiaire entre l'acier de base et l'étain ; ils ont conduit à élaborer des fers ayant une résistance nettement accrue à la corrosion. La couche d'alliage étain-fer (Fe Sn 2) a été étudiée au microscope électronique. Ces recherches ont conclu à la nécessité d'obtenir des cristaux d'alliage formant un réseau aussi compact que possible. Cette structure est obtenue en multipliant les germes de cristallisation. Le résultat pratique a été le nouveau type de fer blanc électrolytique dit « Type K », employé non verni pour les boîtes destinées à contenir certains produits agressifs (mirabelles au sirop, maquereaux au vin blanc par exemple).

Dans la gamme des fers blancs actuellement disponibes, le fer « type K » est celui qui est caractérisé par la plus forte résistance à la corrosion acide. Ce fer blanc électrolytique de qualité supérieure est destiné à se substituer au fer blanc étamé à chaud dont la fabrication est en voie de disparition complète pour des raisons économiques. La couche d'alliage fonctionne comme frein du courant électrochimique de corrosion qui caractérise la corrosion galvanique (l'étain jouant le rôle d'anode, le fer blanc de cathode). Les procédés brevetés qui sont à la base de la fabrication de ce type de fer blanc portent sur le mode de préparation de la surface de l'acier avant étamage, sur le mode de fusion de la couche d'étain, soit encore sur un post-traitement par voie thermique du fer blanc fini.

D'autres travaux ont porté sur la passivation de l'étain qui améliore l'aptitude du matériau au vernissage et sa résistance à la sulfuration et à la rouille extérieure. La couche invisible de passivation est celle que l'on forme à la surface du fer blanc pour le protéger de l'oxydation atmosphérique. La passivation est obtenue par voie chimique dans un bain d'acide chromique ou

par voie électrochimique dans un bain de bichromate de potassium ou de carbonate de sodium. La couche de chrome métallique déposée est de l'ordre de l'atome dans le cas de passivation cathodique en bain de chromate. Elle offre cependant une bonne résistance à la sulfuration, à la rouille atmosphérique ; elle influe sur l'adhérence de certains vernis, époxyphénoliques notamment. Le type de passivation le plus courant actuellement sur fers blancs à étamage électrolytique porte la désignation de passivation 311. Il correspond à un traitement cathodique dans une solution de bichromate à 3 p. 100.

Bien que connu pour la non-toxicité de ses sels, l'étain paraît devoir être de moins en moins toléré dans produits, au regard des projets de réglementation communautaire. De plus, c'est un métal onéreux. On recherche depuis plusieurs années une solution à ce problème en mettant au point une série de matériaux à base d'aciers protégés par un fin dépôt de chrome métallique (ou oxyde). Ce sont des Tin Free Steels, aciers sans étain, obtenus par procédé électrochimique. Ces nouveaux matériaux ne sont pas soudables par les procédés classiques. De plus, ils ne sont utilisables que vernis sur les deux faces. Le développement est cependant déjà considérable aux Etats-Unis pour la boîte à bière, la présence de métaux lourds et singulièrement d'étain en dissolution étant très préjudiciable à la qualité organoleptique.

L'évolution du fer blanc peut, en fait, être liée à deux grands problèmes. D'une part, un problème économique auquel se rattachent tous les effets de diminution d'épaisseur de l'acier, de consommation d'étain, de techniques ultrarapides de production. D'autre part, un problème technique considérable, celui de la corrosion des boîtes métalliques au contact des denrées alimentaires.

Sur ce dernier point, le comportement des récipients au contact des produits alimentaires est caractérisé par

une complexité extrême du fait de la multitude des produits ayant recours aux emballages métalliques.

Au contact d'électrolytes (que sont la plupart des substances élémentaires) le fer blanc nu, c'est-à-dire sans vernis, donne lieu à la formation d'éléments localisés du type piles électrochimiques au niveau des pores du revêtement d'étain. Les zones d'étain nu fonctionnent comme électrode anodique.

Mais en présence d'oxygène ou d'autres agents de dépolarisation, les zones d'acier dénudé (porosités du revêtement d'étain) deviennent anodiques et donnent naissance à des phénomènes de corrosion ponctuelle pouvant atteindre la perforation.

Le fer blanc verni donne lieu aux mêmes types de réactions mais qui prennent naissance au niveau des porosités du film de vernis. La surface active d'étain étant très petite, les phénomènes de corrosion ponctuelle prennent une importance toute particulière.

Outre l'agressivité du produit lui-même, la présence d'oxygène, liée au degré de vide interne réalisé au remplissage, a, sur la corrosion, une influence indiscutable.

L'action des engrais nitratés sur la corrosion des boîtes de légumes, jus de fruits, tomates est également significative. La fréquence actuelle de cas de désétamage sévère est attribuée à l'extension de l'utilisation agricole des engrais et plus particulièrement des nitrates.

Ce dernier exemple illustre la nécessité d'une recherche permanente dans le domaine du fer blanc.

II. — NOMENCLATURE ACTUELLE, EURONORM : « Fer blanc - Norme de qualite ».

Les spécifications du fer blanc sont actuellement précisées par L'Euronorm 77-63, publiée par la C.E.C.A., en octobre 1963. Cette norme est, du reste, en cours de discussion en commissions (I.S.O.) communautaires.

Les fers blancs sont classés d'après leur dureté, leur aspect, le mode et le taux d'étamage du revêtement.

On distingue, ce qui intéresse au premier plan l'utilisateur, les taux d'étamage suivants :

— fers étamés à chaud (désignés F)

- F 24 revêtement moyen (2 faces) 24 g/m^2,
- F 30 revêtement moyen (2 faces) 30 g/m^2,

— fers étamés électrolytiques (désignés E).

Désignation	Taux minimal g/m^2	Taux moyen g/m^2
	a) *Etamage égal*	
E 1	5.6	4.9
E 2	11.2	10.5
E 3	16.8	15.7
E 4	22.4	20.2
	b)*Etamage différentiel*	
E 2/1	11.2 - 5.6	9.5 - 4.5
E 3/1	16.8 - 5.6	15.7 - 4.5
E 4/1	22.4 - 5.6	20.2 - 4.5
E 4/2	22.4 - 11.2	20.2 - 9.5

L'étamage différentiel correspond à deux charges en étain différentes, la plus forte destinée à la face interne de la boîte et la plus faible à la face externe. On désigne encore, et plus communément les types de boîtes, en fonction du revêtement interne par :

— E 50 = (E 2)

— E 75 = (E 3)

— E 100 = (E 4)

Un taux supérieur (30,2 g/m²) peut être utilisé dans certains cas : ce type de fer est dit 135, selon la notation anglo-saxonne.

La qualité des aciers de base influence leur résistance à la corrosion. C'est ainsi qu'à côté des aciers ordinairement utilisés (type O), on définit selon des spécifications chimiques sévères des types de tôles pour fer blanc plus performants (tableau 4) : type L - MR - MC.

Le type L est très rare, compte tenu de ses spécifications strictes. Les aciers M (ou MR) sont, par contre, plus largement utilisés lorsqu'on redoute une forte agressivité du produit.

Il faut noter que si les éléments mentionnés au tableau 4 sont actuellement ceux auxquels on porte une attention particulière, les progrès de l'analyse spectrographique permettent d'envisager des spécifications encore plus étroites dans l'avenir, lorsque d'autres éléments auront été reconnus comme importants.

Les professionnels classent également des fers en tenant compte de leur raideur, de leur dureté. Ces caractéristiques ont une grande importance pour la tenue des boîtes (selon leur format), la résistance des fonds (aux pressions internes ou externes), et la qualité du sertissage.

III. — LES REVETEMENTS DE PROTECTION - LES VERNIS

L'utilisation des vernis de protection répond aux préoccupations que nous avons examinées :

- réduire la consommation d'étain,
- améliorer le comportement des emballages,
- améliorer la présentation à l'ouverture.

Cependant, dans certains cas, la mise en solution des sels d'étain est profitable à la couleur des produits

RAIDEUR	TYPE L 1, 2, 3, 4	TYPE MR 1, 2, 3, 4	TYPE MC 5	Type spécial pour fonds boîtes bière
ELEMENT		TENEURS LIMITES POUR 100		
Carbone	0.05 - 0.12	0.05 - 0.12	0.05 - 0.12	0.05 - 0.15
Manganèse	0.25 - 0.60	0.25 - 0.60	0.25 - 0.60	0.25 - 0.70
Soufre	⩽ 0.05	⩽ 0.05	⩽ 0.05	⩽ 0,05
Phosphore	⩽ 0.015	⩽ 0.020	0.07 - 0.11	0.10 - 0.15
Silicium	⩽ 0.010	⩽ 0.010	⩽ 0.010	résiduel
Cuivre	⩽ 0.06	⩽ 0.20	⩽ 0.20	résiduel
Nickel	⩽ 0.04	pas de limites indiquées		
Chrome	⩽ 0.06	» » » »		
Molybdène	⩽ 0.05	» » » »		
Arsenic	⩽ 0.02	» » » »		

Tableau 4. — LES TOLES POUR FER BLANC

(asperges, champignons). Pour ces produits, l'emploi de boîtes vernies doit être évité.

Nous avons déjà souligné le caractère particulièrement dangereux de la corrosion ponctuelle. La couche de vernis étant appliquée sur les fers plats, il est bien évident que le travail ultérieur de montage de la boîte entraîne des ruptures inévitables du vernis.

Les produits fortement agressifs ne peuvent pas, par conséquent, être emboîtés dans ce type d'emballage à une seule couche de vernis.

Pourtant, certains d'entre eux sont également incompatibles avec l'étain, qui modifie leur couleur. On doit alors avoir recours aux boîtes revernies après montage, par pulvérisation d'une seconde couche de vernis vinylique.

Ce type de boîte, onéreux parce que de faible cadence de production, est réservé aux besoins particuliers : c'est, par exemple, le cas des fruits rouges, et plus généralement des produits contenant des pigments anthocyaniques.

En pratique, sauf certains cas précis comme celui évoqué ci-dessus, les produits agressifs sont conditionnés en fer blanc nu. On apporte alors un soin particulier au choix des caractéristiques du métal (type M, MR, K) et au taux d'étamage.

Les boîtes ordinaires non vernies ou vernies d'une couche conviennent à la majorité des produits peu agressifs. La boîte vernie présente l'avantage déjà signalé de limiter la mise en solution d'étain et assure également une présentation plus flatteuse. Elle évite les taches de sulfuration stanneuse (« marmorisations violettes ou brunes ») ou ferreuses (taches noires) actuellement mal acceptées par le consommateur qui en ignore le caractère banal et l'innocuité.

Le recours à la boîte vernie tend incontestablement à se généraliser pour les produits les plus courants, légumes, poissons, plats cuisinés et viandes.

Quatre types de vernis sont utilisés, correspondant aux classes chimiques suivantes :

— Oléorésineux, en voie d'abandon,

— Phénoliques,

— Epoxy-phénoliques, les plus courants,

— Vinyliques, appliqués en deuxième couche pour les boîtes revernies après montage.

1. Les vernis oléorésineux antisoufre contiennent de petites quantités d'oxyde de zinc qui fixent l'hydrogène sulfuré sous forme de sulfure de zinc incolore. Ces vernis antisoufre sont en voie d'abandon.

3. Les vernis thermodurcissables à base de résines formophénoliques sont très imperméables à l'hydrogène sulfuré et aux acides. Ces vernis anti-acide sont également en voie de disparition.

3. Les vernis thermodurcissables à base de résines époxy-phénoliques sont très adhérents au métal, imperméables aux acides et à l'hydrogène sulfuré. Ils sont, de plus, pratiquement insolubles dans les aliments, leur souplesse permet de limiter les solutions de continuité pouvant être à l'origine de corrosions profondes localisées, toujours à craindre dans l'utilisation des boîtes vernies. Ce sont les plus employés actuellement. Ces vernis sont dits « universels ».

La polymérisation doit être complète. Les produits incomplètement polymérisés sont susceptibles d'altérer les caractères organoleptiques des aliments (odeur désagréable de phénol des résines formophénoliques insuffisamment polycondensées).

L'addition de plastifiants ou stabilisants peut également être en cause.

4. Les vernis vinyliques sont appliqués en deuxième couche après montage. Ils sont utilisés par pulvérisation, en particulier dans des boîtes à bière et à fruits rouges.

Les fonds de fabrication et de fermeture sont maintenant systématiquement vernis et, le plus souvent, sur les deux faces.

Sur la face interne, l'usage de fers vernis diminue les risques de sulfuration au niveau de l'espace libre de la boîte toujours plus sensible.

Sur la face externe, les fers vernis permettent d'éviter la rouille par condensation dans la « cuvette » des fonds, toujours galbés pour résister aux efforts mécaniques.

L'utilisation des boîtes de fer blanc est donc plus complexe qu'il peut y paraître.

Si la majeure partie des produits peut tolérer un emballage courant, dont on cherche en permanence à élargir les performances, les cas particuliers demeurent cependant nombreux, qui réclament une solution spécifique. Une expérimentation longue est indispensable. Elle oblige fabricants d'emballages et utilisateurs à travailler en commun et à procéder en particulier à des tests de vieillissement.

Une pratique courante consiste à observer le vieillissement « accéléré » par passage à l'étuve (37° C) pendant des temps variables, de 1 à 12 mois en général.

L'évaluation de la quantité de substances cédées par les divers vernis aux divers aliments a été mise au point aux U.S.A. par la Continental Can Co., en accord avec la Food and Drug Administration.

Les milieux utilisés sont représentatifs de la plupart des aliments :

— eau bi-distillée,

— solution de chlorure de sodium à 1 p. 100,

— Solution de chlorure de sodium à 1 p. 100 additionnée de 10 p. 100 de lard,

— solution citrique à 1 p. 100, additionnée de 10 p. 100 de saccharose,

— lard ou huile.

De son côté, l'American Can Co., également en accord avec l'Administration américaine, a réalisé des essais de nutrition animale.

Ces travaux et les dispositions légales prises à leur suite aux U.S.A. ont déterminé le choix des vernis utilisés en France, qui offrent par conséquent la même garantie d'innocuité.

IV. — EVOLUTION DE L'OUVERTURE DES BOITES EN FER BLANC

La nécessité d'avoir à sa disposition un outil (ouvre-boîte, clef), l'effort physique soument mal accepté par la consommatrice actuelle, le désir plus général de nouveauté et le dynamisme concurrentiel, ont conduit à rechercher depuis longtemps une boîte plus facile à ouvrir.

Le problème s'est posé de façon aiguë aux U.S.A. où une solution satisfaisante a vu le jour en 1971. Depuis quelques mois, un système identique est disponible en France pour tous les formats de boîtes rondes de diamètre 71. Nous verrons plus loin que le problème a été remarquablement résolu dans le cas de l'aluminium.

Le principe consiste à pratiquer un amincissement linéaire, permettant d'obtenir l'ouverture en déchirant le métal, le long de la ligne de moindre épaisseur, par traction sur un anneau fixé par rivetage à la partie de métal à enlever.

Les fonds ainsi mis au point sont revêtus d'un vernis de protection, posés sur le corps cylindrique de

la boîte par le fabricant de boîtes et revernis après montage. Le vernis peut être limité au fond lui-même ou étendu à la boîte tout entière.

Ce type de fond fait déjà l'objet d'une utilisltion industrielle aux U.S.A., en particulier pour les distributeurs de conserves chaudes, en petit format, correspondant à une ration individuelle.

L'extension à des boîtes de plus grand diamètre (par exemple : 100 mm de la boîte 1/1 haute française) n'est pas résolue actuellement.

Ce fond ne paraît pas nécessiter une technique particulière de stérilisation, en dehors de l'emploi du refroidissement sous pression, déjà très répandu avec les boîtes habituelles. Celui-ci consiste, au moment où se produit la détente de vapeur dans l'autoclave (et, par conséquent, où la pression interne de la boîte n'est plus compensée), à remplacer celle-ci par une introduction d'eau sous pression. La décompression lente du fluide de refroidissement accompagne la chute progressive de pression interne des boîtes. Une attention particulière doit toutefois être portée au choix des contrepressions à appliquer en fonction du produit emboîté et de sa rapidité de refroidissement.

Le fond à incision requiert une technique de contrôle spécifique sur laquelle nous reviendrons en examinant la boîte en aluminium rigide, les procédés étant identiques.

V. — TECHNIQUES DE CONTROLE

Il ne peut être question, dans le cadre de ce travail, de développer des techniques de contrôle portant sur la qualité du matériau lui-même. Les tests de contrôle sont issus des travaux d'American Can qui a montré leur correspondance avec la durée de vie d'une boîte.

Rappelons que la durée de vie d'une boîte représente la durée de stockage dans des conditions normales sans que la corrosion interne ne rende le produit non commercialisable.

Le principe des quatre tests principaux est le suivant :

1) *Test I.S.V.* (Iron Solution Value)

Ce test évalue la porosité de la couche d'étain par dosage de la quantité de fer dissoute par attaque en solution acide.

2) *Test « Pickle lag »* (retard à l'attaque acide)

Ce test évalue l'état de surface de l'acier de base qui dépend des conditions de recuit de l'acier en bobine. Il consiste à mesurer le retard à l'attaque en milieu acide de l'échantillon totalement désétamé. Il caractérise la propreté de l'acier avant étamage.

3) *Tin Crystal Size* (taille des cristaux d'étain)

On évalue la taille des cristaux mis en évidence avec un réactif spécial, par rapport à une échelle normalisée. Ce test concerne des fers de type K particulièrement.

4) *Test A.T.C.* (Alloy Tin Couple)

Ce test caractérise le rôle de l'alliage étain-fer dans le mécanisme de protection du fer par l'étain. Il consiste à mesurer le courant qui s'établit (dans un jus de pamplemousse désaéré) entre l'échantillon désétamé jusqu'à l'alliage étain-fer et une électrode d'étain de grande surface.

Si le fer blanc électrolytique courant satisfait habituellement aux 3 premiers tests, il n'en est pas de même pour ce test A T C qui reflète la continuité de la couche d'alliage étain-fer.

Les mesures de dureté sont faites conformément à EURONORM 26 avec emploi d'une enclume en diamant.

La méthode arbitrale de contrôle du taux d'étamage est décrite dans l'EURONORM 77-63. Le revêtement d'étain d'une éprouvette de surface connue est mise en solution chlorhydrique à l'état bivalent. La solution stanneuse est titrée à l'iode en milieu non oxydant. Connaissant la masse d'étain dissoute et la surface de l'éprouvette désétamée, on calcule le taux d'étamage en g/m^2.

De nombreuses méthodes de laboratoire sont proposées pour le dosage de l'étain.

Dans la pratique, on emploie le dosage coulométrique (d'après KUNZE et WILLEY - de KAINLIS) qui donne rapidement l'étain libre d'une part et l'étain allié d'autre part, soit la mesure de la fluorescence induite par les rayons X (de HOARE et BRITTON).

La méthode par réflexion des rayons bêta est également utilisée.

Le dosage colorimétrique par le dithiol est préconisé par CHEFTEL pour la détermination de petites quantités d'étain dans les matières biologiques.

Une méthode (d'après LAUZEL) qui associe la spectrophotométrie par absorption atomique et l'électrolyse paraît simple, précise, rapide. Elle a l'avantage d'être spécifique.

Sur le plan pratique, l'application de tests courants permet d'apprécier le comportement de l'emballage et la détection des défauts :

1) examen de l'état de surface,

2) appréciation de la tenue du vernis,

3) contrôle de la qualité du serti,

4) recherche des fuites et micro-fuites.

1° - Etat de surface :

La sulfuration est un phénomène normal survenant dès l'autoclavage et sans gravité à moins qu'il n'atteigne le fer sous-jacent. La distinction entre la sulfuration stanneuse et la corrosion est indispensable. Pour effacer les taches de sulfuration stanneuse sur une éprouvette de fer blanc nu, on la dispose en cathode dans un bain de carbonate de sodium à 5 p. 100 et on fait passer un courant continu de 5 ampères/dm2 pendant une minute au maximum. Un morceau d'acier inoxydable sert d'anode. Les taches de sulfuration stanneuse sont effacées et il ne reste plus sur l'éprouvette que d'éventuelles plages de corrosion qui pouvaient être masquées par la sulfuration.

A défaut du bain d'électrolyse, on peut simplement utiliser une gomme douce qui efface la sulfuration stanneuse.

La sulfuration ferreuse est caractérisée par son aspect noir et pulvérulent. Le sulfure ferreux est décomposé par les solutions diluées d'acides minéraux avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

2° - Tenue des vernis.

La tenue des vernis dans les boîtes de conserves déjà utilisées est appréciée à l'œil et par frottement avec les doigts. Pour opérer convenablement, il faut effectuer l'examen sur la boîte lavée à l'eau chaude et découpée pour être déployée à plat sur un plan de travail.

3° - Controle de la qualite des sertis.

Il s'effectue par le décorticage qui renseigne sur la régularité du serti, sur le tour complet de la boîte, et par les coupes de serti, qui permettent en chaque point examiné d'apprécier les caractéristiques du serti.

Tous les détails concernant cet examen sont donnés en particulier dans le bulletin n° 13 publié par le

Laboratoire de Recherches des Etablissements J.-J. Carnaud et Forges de Basse Indre, sous le titre : « Aspects techniques de l'expertise des conserves » auquel nous renvoyons.

4° - Recherche des fuites.

De nombreuses méthodes sont proposées, preuve qu'aucune n'est totalement satisfaisante. Cela tient au fait qu'il est particulièrement difficile de reproduire les conditions mécaniques exactes dans lesquelles la fuite a pu se manifester et permettre la recontamination de la boîte.

La mise en évidence de « macro-fuites » accidentelles ne pose guère de difficultés, toute méthode pouvant convenir.

La mise en évidence des « micro-fuites » les plus fréquentes dans la pratique, est beaucoup plus délicate : soit que la micro-fuite ait été temporaire (chocs violents sur le serti d'une boîte encore chaude), soit qu'elle disparaisse secondairement en étant obstruée par un élément physique (tel que sauce solidifiée, corps gras, etc.).

Il est par conséquent très important de laver très soigneusement la boîte à examiner après l'avoir vidée de son contenu, puis de la mettre à sécher à l'étuve afin d'éviter la formation de rouille.

Quelle que soit la méthode utilisée, elle ne peut apporter qu'un élément d'appoint à l'examen de l'emballage. Les tests les plus utilisés sont les suivants :

— *Test* de P.-H. Lefebvre :

> On introduit de l'eau dans la boîte, on ferme par une plaque transparente munie d'un joint en caoutchouc, et on crée le vide par un canal d'aspiration pris dans le joint. Un chapelet de bulles d'air révèle la fuite.

— *Test à l'acétate de plomb :*

On introduit dans la boîte un rectangle de papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb à 5 p. 100, épousant le corps cylindrique de la boîte, on ferme la boîte par soudure d'un disque de fer blanc et on place sous une cloche où l'on introduit de l'hydrogène sulfuré. On peut faciliter la rentrée de l'hydrogène sulfuré en créant auparavant un vide partiel dans la boîte.

— *Test biologique :*

La méthode la plus rationnelle. Elle consiste à placer dans la boîte un milieu nutritif, à fermer la boîte, à la stériliser et à la placer au refroidissement dans un récipient contenant de l'eau contaminée par une bactérie gazogène, non pathogène, non sporulée. On utilise, le plus souvent, une souche isolée par les laboratoires de la N.C.A. (National Canners Association) aux Etats-Unis et connue sous le nom de souche B.I.O. (Aerobacter Aerogenes).

Il faut veiller à ce que la température de l'eau ne dépasse pas 40-50° C, donc à avoir une masse d'eau de refroidissement suffisamment importante.

On essuie la boîte refroidie, on la place à l'étuve ; le bombage se manifeste en 24 heures ou 48 heures en cas de rentrée des microbes. Ce test éprouve la boîte dans des conditions analogues à celles auxquelles elle est exposée lors de son emploi. Elle n'indique cependant pas la localisation de la fuite éventuelle.

TROISIEME PARTIE

L'ALUMINIUM

La boîte de conserve en aluminium n'est pas nouvelle. Les premières tentatives sérieuses remontent à 1930, mais il faut attendre 1960 pour voir l'aluminium s'inscrire comme concurrent sérieux du fer blanc.

Actuellement, la branche emballage est la plus dynamique des applications de l'aluminium.

En 1964, Reynolds et Royal Crown Cola mettent au point une boîte en aluminium emboutie et étirée qui, contrairement au récipient standard jusqu'alors utilisé, n'a pas de soudure latérale ni de fond serti. De plus, le fond de fermeture qui, lui, est serti, est à ouverture facile, c'est-à-dire comportant une ligne d'amincissement et un anneau rivé qui permet l'arrachage manuel.

Dès lors, la progression est continue aux U.S.A., puis en Europe, reposant sur deux arguments de valeur : l'ouverture facile et la légèreté de l'emballage.

I. — PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU MATERIAU

On sait que le contenu des boîtes de conserves n'est pas inerte et que les produits acides, en particulier, réagissent plus ou moins fortement au contact du récipient.

Quelles sont les qualités de l'aluminium en présence des exigences de l'industrie de la conserve ?

1) L'aluminium n'absorbe ni les liquides ni les graisses ; il est imperméable aux odeurs.

2) Les sels d'aluminium ne sont ni toxiques ni colorés. Ils n'ont pas d'action sur l'organisme humain. Ils ne communiquent aucun goût aux produits.

3) La résistance thermique de l'aluminium permet les traitements de stérilisation à toute température habituellement utilisée.

4) Le métal n'est affecté d'aucun vieillissement, il est insensible à l'oxydation : une couche d'oxyde naturel recouvre l'aluminium et il conserve son aspect propre sans rouiller (extérieurement).

5) Le métal peut être présenté de manière très flatteuse, par polissage, satinage, gaufrage, traitement par oxydation anodique, chromage, émaillage, etc. Il peut être imprimé au même titre que le fer blanc.

6) Dans certains cas, le métal peut être protégé par oxydation anodique pour être mis en présence

de produits patriculièrement sensibles aux modifications de saveur : eaux minérales.

7) Dans tous les autres cas, le métal est protégé par l'application de vernis intérieurs : il faut se souvenir, en effet, de l'agressivité du chlorure de sodium vis-à-vis de l'aluminium. L'application de vernis internes ne peut donc pas, comme pour le fer blanc, être réservée aux conditionnements de substances très acides.

8) L'aluminimu est insensible à la sulfuration et, par là, offre un aspect identique pour la boîte pleine et fermée et pour la boîte ouverte et vide.

9) L'aluminium, métal mou, se prête très bien au sertissage et à l'emboutissage mais ses caractéristiques mécaniques sont stables.

L'ensemble de ces propriétés en fait un matériau de choix pour le conditionnement des conserves. La présentation séduit indiscutablement, l'aspect intérieur des emballages, après ouverture par le consommateur, induit certainement la sensation de qualité hygiénique et d'innocuité.

De la technique de fabrication et des propriétés du métal découlent cependant un certain nombre de contraintes :

1) La technique d'emboutissage limite actuellement les formats et capacités réalisables sans rupture du vernis de protection.

2) Dans certains cas, la stérilisation en régime de contre-pression est nécessaire (grands diamètres de couvercles) ; dans tous les cas, un temps de refroidissement sous pression est indispensable pour maintenir la pression interne au-dessous de celle de la déformation permanente (valeur moyenne : 0·016 kg/m^2 à 121° C.

3) La manutention et le stockage des produits fabriqués imposent le respect de normes de charges (poids vertical en palettisation), l'utilisation d'intercalaires entre les boîtes dans les cartons, le plus grand soin dans la manipulation industrielle des boîtes pour éviter tout arrachement ou déformation patrielle de l'anneau qui peut entraîner la perforation du couvercle.

II. — PROTECTION PAR LES VERNIS

Le métal, nous l'avons dit, est obligatoirement verni sur la face interne, au contact du produit.

Les vernis doivent assurer une parfaite inertie chimique mais également posséder une souplesse compatible avec l'opération d'emboutissage.

En se bornant aux résines synthétiques, on retient essentiellement les vernis époxy-phénoliques durcissables par polymérisation. La proportion de résines époxy et de résines phénoliques varie selon que l'on désire accentuer l'inertie chimique ou la souplesse. On dispose donc d'une large gamme à l'intérieur de laquelle ces vernis peuvent être considérés comme universels pour les boîtes et pour les fonds de fermeture. Ils sont généralement de teinte or.

Le vernissage étant réalisé sur bande, il est évident que l'opération d'emboutissage-étirage (procédé KELLER) qui produit la boîte de même que la fabrication des couvercles de fermeture sont susceptibles de provoquer des solutions de continuité dans le revêtement de vernis protecteur du métal. A plus forte raison, l'opération de pré-incision qui détermine l'ouverture facile.

Chaque fois que la boîte en aluminium est destinée à contenir des produits agressifs (présence de tomate, acides lactique, citrique, acétique, etc.) il est nécessaire de recourir à une protection renforcée de l'emballage.

Le corps de boîte est, dans ce cas, protégé par l'application d'un second vernis, de type vinylique, contenant un plastifiant, destiné à éviter les risques entraînés par la rupture du vernis de base. Ce sont des solutions de copolymères vinyliques, éventuellement renforcés par des résines thermo-durcissables. Leurs qualités d'adhérence et de souplesse les rendent particulièrement aptes à supporter l'emboutissage.

Les fonds de fermeture comportent alors, outre le vernis de base, un adhésif spécial et un film de polypropylène. Celui-ci assure une bonne protection de l'incision contre les effets de la corrosion.

III. — L'OUVERTURE FACILE

Le développement de la boîte en aluminium est directement lié à la mise au point de l'ouverture facile (Easy open des Américains). La solution satisfaisante à ce problème a été effectivement apportée par un Américain, FRAZE, et développée par l'ALCOA (Aluminium Company of America), premier fabricant des Etats-Unis.

Elle consiste à faire un couvercle normalement assemblé avec le corps de boîte par un serti classique, mais capable de se déchirer sous un effort relativement minime, le long d'une ligne de moindre résistance.

Cette ligne est obtenue par un amincissement du métal à la presse. L'effort d'arrachement est appliqué par l'intermédiaire d'un anneau fixé au couvercle par un rivet.

Le couvercle ainsi conçu a, du reste, évolué depuis sa création. L'ouverture se faisait par une incision en spirale, qui avait l'inconvénient de projeter des fragments alimentaires (sauce, huile de couverture, etc.). Elle est maintenant réalisée par une simple incision circulaire qui se déchire progressivement.

Figure 1.

Couvercle aluminium à incision circulaire.

L'épaulement des bords du couvercle doit assurer une profondeur suffisante pour maintenir l'anneau en-dessous de la ligne de sertissage même pendant la stérilisation.

Les couvercles sont conçus en fonction de la résistance à la déformation permanente et de la déviation de l'anneau. Ils portent des mamelons en surépaisseur, permettant d'empiler les boîtes sans risque d'écrasement du rivet de l'anneau et sans risque d'amorce de rupture de l'incision.

La conception même de ce type de couvercle repose évidemment sur le souci majeur de protéger la zone d'incision et le rivet, points de moindre épaisseur.

IV. — TECHNIQUES DE CONTROLE

La vérification de la continuité de la couche de vernis protecteur et l'absence de rupture au niveau de l'incision ou des rivets sont évidemment les deux objectifs majeurs des tests de contrôle.

1°) *Contrôle de la continuité du revêtement intérieur des boîtes.*

Le test consiste dans une mesure de porosité, à l'aide, par exemple, d'un porosimètre de Wilkens ANDERSON.

On mesure l'intensité du courant électrique qui traverse le revêtement. La boîte pleine d'une solution de chlorure de sodium à 1 p. 100 constitue l'une des électrodes. L'autre électrode est une tige en acier inoxydable qui plonge dans la solution selon l'axe de la boîte.

La tension continue est ajustée en principe à 6,2 volts.

Si le revêtement n'est pas continu, le courant passe au travers de l'électrolyte. L'intensité est lue sur un milliampèremètre.

Dans ce cas, une simple inversion du sens du courant permet de localiser les points de rupture par dégagement d'hydrogène.

2°) *Contrôle chimique de la continuité du revêtement intérieur des boîtes.*

Après avoir nettoyé la boîte à l'eau tiède additionnée de Teepol, on remplit la boîte de la solution suivante :

- Sulfate de cuivre ($Cu\ SO_4, 5H_2O$) .... 20 g
- Acide chlorhydrique (d = 1,18) ..... 20 cm^3

- Teepol ..... 0,5 cm^3
- Eau ..... qsp. 1 l.

La solution est laissée au contact 2 à 5 minutes. Les zones non protégées sont attaquées par la solution et se recouvrent de cuivre, ce qui permet la localisation précise des défauts.

3°) *Contrôle de l'étanchéité des couvercles.*

L'extérieur du couvercle est enduit d'un liquide pénétrant coloré (colorant rouge type Spotckeck ou de la fluorescéine).

A l'aide d'un dispositif simple, une bague reposant sur une plaque de caoutchouc, on maintient sous vide pendant une minute (figure 2).

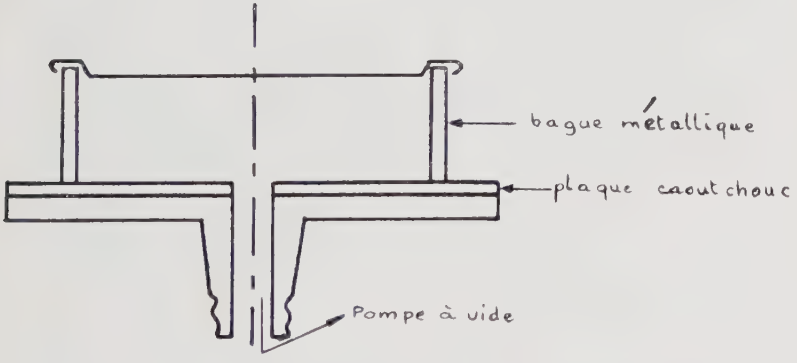


Figure 2.
Dispositif pour le contrôle d'étanchéité d'un couvercle.

Après avoir retiré le couvercle, on examine si le liquide est visible sur la face inférieure. L'examen est à faire en lumière ultra-violette dans le cas où on utilise le test à la fluorescéine.

On peut également pratiquer ce test sans le passage au vide. Dans ce cas, la lecture peut être faite au bout d'une heure et confirmée après 24 heures.

Le passage au vide est normalement pratiqué au contrôle des fonds neufs, non utilisés. L'examen d'un couvercle déjà serti suppose évidemment une découpe de la boîte qui interdit l'usage du vide.

Ces trois tests sont applicables en contrôle industriel ou lors d'un examen particulier.

Le contrôle de l'étanchéité des couvercles est pratiqué de manière identique dans le cas de fonds incisés à ouverture facile, en fer blanc.

Le contrôle industriel de la fabrication des couvercles fait appel à deux tests complémentaires.

— Flip test :

Le couvercle est emprisonné dans une mâchoire étanche comportant deux compartiments, l'un supérieur et l'autre inférieur, par rapport au couvercle. Ce dispositif permet d'alterner une mise en pression par l'air (1 kg/cm^2) sur l'une et l'autre face. Ces mises en pression provoquent la déformation du couvercle, simulant les déformations mécaniques susceptibles de se produire alternativement en stérilisation-refroidissement.

On mesure ainsi le nombre de déformations supportées par le fond sans rupture de l'incision, contrôlable au test d'étanchéité.

— Test d'arrachement (appareil Dillon) :

C'est un test mécanique d'arrachement du couvercle serti sur une boîte. Il mesure la force nécessaire pour séparer complètement le couvercle de la boîte, selon la ligne d'incision.

Trop faible, la force d'arrachement indique une incision en excès, trop forte, une incision insuffisante.

C'est donc un contrôle de la qualité du travail des presses pratiqué, à la fabrication des couvercles, systématiquement.

V. — LES BOITES MIXTES « FER BLANC - ALUMINIUM »

L'idée, déjà ancienne, est née au U.S.A. pour les boîtes à bière. En raison de la forte pression à laquelle ils doivent résister, les fonds sont fabriqués en fer blanc dur très difficile à percer.

La première amélioration a donc consisté à découper dans le fer blanc une petite fenêtre triangulaire bouchée par une languette en matière plastique. Puis on a pensé utiliser certains alliages d'aluminium résistants à la pression et cependant plus mous que le fer blanc.

Finalement, on a pratiqué dans le fond aluminium non plus une fenêtre mais un amincissement. Dans ce type de boîte qui ne convenait qu'aux liquides, on a donc pu passer au conditionnement de produits solides.

Avec la bière, la corrosion ne posait pas de problèmes. Quoique très sensible aux traces de métaux (goût), c'est un liquide peu agressif.

Par contre, pour d'autres boissons (boissons carbonatées) et produits il n'en va pas de même.

Le fond en aluminium ajoute une électrode très électronégative à celles qui sont déjà en jeu (fer, étain).

Il ne pouvait donc y avoir de solution au problème que dans la mise au point d'un isolant, bloquant l'apparition d'un couple bimétal. De très nombreuses tentatives ont été faites sans succès.

Très récemment, l'avancement signalé dans la protection des fonds aluminium, par un film de polypropylène, a donné un nouveau départ à l'étude de la boîte mixte.

Des essais sont actuellement en cours, et la société Alcoa, déjà citée, vient de communiquer les caracté-

ristiques d'un fond aluminium destiné à fermer des boîtes en fer blanc (figure 3).

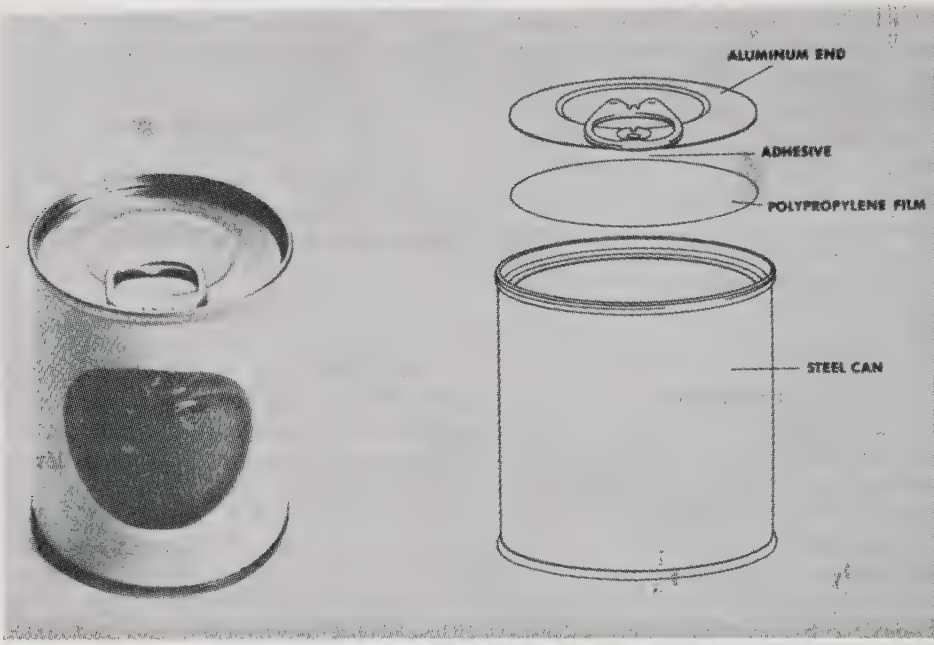


Figure 3.

Boîte mixte ALCOA.
couvercle en aluminium colle film de polypropylène
boîte en acier

Il est évident que de nombreuses observations restent à faire sur le comportement de ce nouveau type de boîte, tant sur le plan de la corrosion que sur le plan des performances mécaniques, lors de la stérilisltion et du refroidissement.

Cependant, les principales données fournies par Alcoa méritent d'être rapportées : la société fabrique un nouveau fond en liant par adhésif un film de polypropylène de 0,08 mm d'épaisseur à l'une des faces d'une feuille d'aluminium à forte résistance (dit H 19).

Cette induction sert de barrière à la corrosion électrolytique. La société a expérimenté avec succès

des boîtes de potages à la tomate soumises à une température de 38° C pendant 9 mois sans perforation et sans gonflement.

D'autres produits ont été testés pendant 1 à 6 mois (maïs, porc au haricots, choucroute, potage aux légumes) avec des résultats satisfaisants.

On voit donc se dessiner, autour de la notion d'ouverture facile, différentes possibilités : boîtes entièrement fer blanc, boîtes mixtes, boîtes tout aluminium. Il appartiendra aux utilisateurs de confirmer tel ou tel type sur la base de sérieux tests d'application.

Mais les résultats obtenus dans la protection des couvercles à incision à l'aide de vernis (fer blanc) ou de polypropylène (aluminium) conduisent à supporter le développement de ce type d'ouverture facile.

QUATRIEME PARTIE

LE VERRE

Le verre est l'un des matériaux élaborés le plus ancien. Des tablettes trouvées à Babylone donnent déjà des renseignements techniques. Les pharaons, comme Toutankamon, ont beaucoup utilisé le verre. Il est pourtant encore mal connu et pourtant en pleine évolution.

Cependant, les perfectionnements techniques ont permis d'atteindre de hautes cadences de fabrication, une bonne résistance aux chocs mécaniques et thermiques, une étanchéité de bouchage totale.

Le verre a, sur un plan général, une excellente réputation de compatibilité avec les contenus, beaucoup lui gardent la confiance qu'il a inspirée.

L'emballage des conserves infantiles (Baby Foods) a toujours soulevé des controverses entre fabricants d'emballages, fabricants l'aliments et nutritionnistes.

Le verre se trouve encore être le plus utilisé dans ce domaine. L'aluminium pourrait rapidement l'emporter, mais il est indéniable que le verre permet d'observer le produit lui-même, facteur psychologique important dans le domaine des Baby-foods en particulier.

I. — PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU MATERIAU

Le verre est surtout réputé pour son inertie chimique ; la composition choisie est celle des verres emballant les produits pharmaceutiques et les parfums.

Il est inaltérable à température ordinaire. A chaud, l'attaque superficielle par l'eau est sensible seulement à l'échelle pharmaceutique.

La résistance thermique est connue, meilleure au choc froid-chaud que chaud-froid, cela parce qu'il résiste cent fois mieux à la compression qu'à la traction.

La résistance mécanique actuelle est excellente. Sur des chaînes de fabrication rationnelles, le déchet moyen est tombé à 1 p. 1000, y compris les défauts d'étanchéité au bouchage.

Le gros point de discussion a été pendant longtemps et demeure encore celui de l'action de la lumière et des radiations ultra-violettes et infra-rouges. Il faut noter qu'aucune recherche systématique d'ensemble et de portée générale ne semble avoir été entreprise jusqu'à présent pour déterminer les effets spécifiques de la lumière sur les conserves conditionnées en récipients de verre.

Il est cependant admis que les effets photochimiques (ou tout au moins certaines radiations du spectre visible ou invisible) sont susceptibles d'exercer une action sur divers constituants et plus particulièrement sur les substances sensibles à l'oxydation, vitamines, matières grasses, pigments.

Diverses études expérimentales ont mis en évidence l'effet défavorable de la lumière sur les pigments anthocyaniques, le carotène, la chlorophylle. La thermo et radiosensibilité des vitamines a fait l'objet d'une vaste étude de synthèse dans le cadre des travaux du C.N.E.R.N.A. (C.N.R.S.) par CAUSERET et MOCQUOT (1964)

HADERT, en Allemagne, a plus récemment étudié la dégradation des matières grasses animales et végétales sous l'effet des rayons ultra-violets et infra-rouges.

ROBINSON, à l'Institut de Technologie des produits alimentaires et de l'emballage de Munich, a entrepris des essais systématiques pour déterminer les incidences de la lumière sur l'évolution des caractères organoleptiques, couleur, consistance, saveur, odeur.

Les expériences ont porté sur quatre légumes en conserve (pois, cornichons, asperges, petits oignons) et 5 fruits (compote de pomme, cerises griottes, pêches, mirabelles, groseilles).

L'expérience a consisté à exposer des bocaux pendant une période prolongée jusqu'à 18 mois, à l'action continue d'un éclairage artificiel contrôlé (650 à 3 500 lux) à deux températures, + 4° C et + 20° C, et à suivre l'évolution des produits.

On peut noter, avec l'auteur, que les conditions expérimentales ne correspondent pas à celles de la pratique courante et sont particulièrement sévères. Les conclusions de cette étude font ressortir le rôle très faible de la lumière dans le processus de vieillissement naturel, qui paraît déterminé pour l'essentiel par les conditions de température et la durée. Comme en témoigne l'évolution identique des témoins correspondants gardés à l'obscurité.

Les dégradations de la couleur apparues entre 3 et 12 mois d'exposition se sont avérées assez faibles pour échapper aux mesures objectives. Les altérations gusta-

tives étaient très faibles également et l'avance initiale apparue dans les échantillons exposés à la lumière s'est trouvée rattrapée, dans les mêmes délais, par les témoins gardés à l'obscurité.

L'auteur conclut sur les produits mis en expérience, que l'apparition de dégradations dues à l'action de la lumière doit être considérée comme exclue dans les conditions de rotation normale des marchandises.

Les autres facteurs, température de stockage, composition du gaz de l'espace libre, sont déterminants.

Cela explique sans doute la position des fabricants dans le domaine de la conserve appertisée, qui continuent à utiliser presque exclusivement des récipients en verre blanc.

Il ne paraît, du reste, pas y avoir de controverse actuellement sur ce problème.

Il est évidemment possible de limiter totalement ou partiellement la transmission des rayons ultra-violets du spectre invisible de la lumière en teintant les verres, par inclusions d'éléments minéraux. Moody a étudié le comportement des verres ordinaires, teintés ou spéciaux vis-à-vis des radiations du spectre visible ou invisible.

Egalement, en Angleterre, des travaux ont été entrepris à la station de Chipping Campden, où Hall a étudié la protection des conserves de fruits et légumes en récipient de verre.

Il est cependant surprenant de constater la très faible possibilité de références de travaux récents sur ce problème particulier.

On peut y voir la preuve qu'il n'a pas l'importance qu'ont voulu lui donner, à une certaine époque, les tenants de l'emballage opaque !

II. — L'EMBALLAGE ACTUEL

En conserve, on utilise le pot industriel. Par ce terme, on entend un récipien tà large ouverture, comportant une bague qui permet l'application d'un bouchage hermétique, l'ensemble étant destiné à subir les traitements nécessaires à la stabilisation des produits.

La figure 4 permet de noter les différentes parties d'un pot.

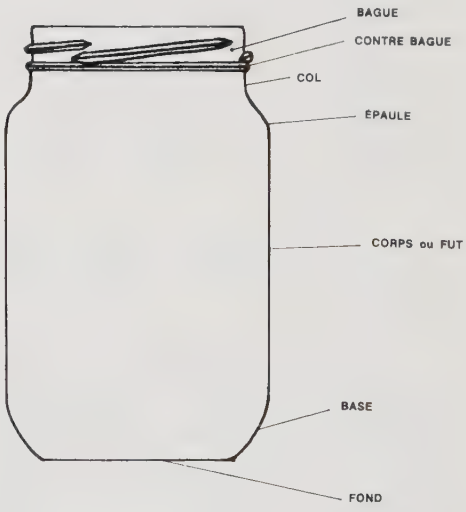


Figure 4

Différentes parties d'un pot de verre.

La plupart sont cylindriques ; on évite les angles vifs, les rentrées importantes, les stries profondes, préjudiciables à la bonne répartition et, par conséquent, à la résistance du matériau.

Le gobelet industriel ne compte pas de bague. Sa forme ne correspond donc pas aux impératifs « conserve ». Le capsulage n'autorise que la pasteurisation.

Le pot industriel plus la capsule constituent l'emballage. La capsule est donc une couronne de forme appropriée comportant un joint, fabriqué en fer blanc verni, selon des techniques qui s'apparentent à celles des fonds des boîtes de fer blanc. La qualité mécanique de la

capsule est prépondérante : épaisseur, profil, forme de la partie périphérique, servant à l'accrochage.

Les différents types de bouchage sont à rappeler brièvement.

— Les bouchages EUROCAP-OMNIA (figure 5).

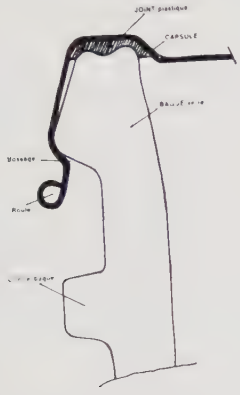


Figure 5.

Schéma du principe de bouchage EUROCAP.

Ils appartiennent à un premier type : étanchéité horizontale, joint plastique coulé, accrochage mécanique du métal sous la bague verre et pression sur le joint. De ce fait, la stérilisation est possible sans contre-pression sous certaines conditions, température et niveau de remplissage. L'injection de vapeur dans l'espace libre est cependant préférable.

— Le bouchage PRY-OFF et TWIST-OFF (figure 6).

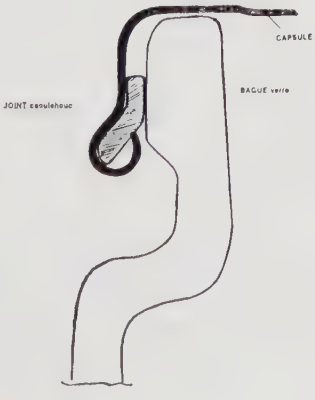


Figure 6.

Schéma du principe de bouchage PRY-OFF.

Ils appartiennent à un deuxième type. Pas de sertissage : le capsulage se fait par pression et enfoncement de la capsule sous la bague verre. La mise en place comprime le joint. Le bouchage est conçu pour être réalisé sous vide, la capsule cède à une pression interne de 300 g/cm^2 environ. L'injection de vapeur au moment de la fermeture permet, par condensation, d'obtenir une dépression de 400-600 mm. Celle-ci maintient la capsule en place.

Au moment de la stérilisation, la contre-pression est indispensable pour compenser la montée de pression interne dans le bocal.

Pour le bouchage PRY-OFF, l'étanchéité est verticale.

Pour le bouchage TWIST-OFF, le principe d'utilisation est le même mais l'étanchéité est horizontale et il s'ajoute un mouvement de vissage.

Une nouvelle capsule « combinée » a vu le jour récemment (TURN-OFF).

Alors que la capsule PRY-OFF se pose et se dépose par pression et soulèvement et la capsule TWIST-OFF se visse et se dévisse, la nouvelle venue se pose par pression et s'ouvre en dévissant. L'étanchéité est à la fois latérale et horizontale par un joint plastique centrifugé sur toute la surface de la capsule.

Les filets de la bague verre sont plus nombreux et peu saillants. Le capsulage se fait en enfonçant la capsule sur la bague, joint ramolli à la vapeur. Au refroidissement, le joint a pris l'empreinte des filets et la capsule peut se dévisser.

La surface de contact verre-capsule est beaucoup plus importante, l'étanchéité remarquable.

La stérilisation est faite en contre-pression et après avoir bouché sous vide.

En outre, cette capsule a une résistance aux chocs étonnante.

Les joints actuels ne permettent pas, en principe, de dépasser des températures de stérilisation de 125° C. Un nouveau type de joint à l'étude devrait permettre d'utiliser des barêmes plus élevés (130-135° C).

Les appréhensions concernant l'utilisation du verre sont dépassées. Les difficultés n'existent actuellement que lorsque les problèmes techniques ont été mal abordés.

L'argument du poids excessif de l'emballage verre perd également de sa valeur. Les techniques les plus récentes fournissent un verre allégé dont la résistance aux chocs thermiques et mécaniques est cependant encore accrue. On étudie actuellement aux U.S.A. un récipient en forme d'ampoule, monté sur une embase en matière plastique, fermé par une capsule facile à ouvrir. Ce type de récipient sera plus léger, compact, offrant une grande résistance aux chocs mécaniques et thermiques.

C'est le premier pas vers une adaptation à des conditions nouvelles d'emploi du verre, en combinaison avec d'autres types de matériaux.

Les méthodes modernes d'analyse permettent une exploration très poussée des matériaux vitreux et font supposer que de nouvelles barrières technologiques seront franchies à la lumière des connaissances acquises.

Cependant, les contraintes techniques, les problèmes de stockage (gel) et peut-être surtout le risque de la présentation directe du produit aux yeux du consommateur, limitent encore l'utilisation de ce type d'emballage.

Pourtant, l'emballage en verre offre une solution très sécurisante : les problèmes de corrosion, limités à la capsule, sont mineurs, l'étanchéité est totale et son contrôle, après fabrication, est une opération efficace et fiable.

Un certain nombre d'études systématiques ont été faites pour mesurer l'efficacité de la protection du système « verre + bouchage ».

Au Laboratoire d'Emballage et de Technologie Alimentaire de Munich, on a montré que l'imperméabilité pour une capsule de diamètre 70 mm courante, avec fermeture sous vide, était telle que, pour une différence de pression de une atmosphère, il y avait seulement 0,01 cm^3 d'oxygène qui pénétrait par 24 heures dans le récipient.

L'Institut Pasteur a expérimenté la protection aux agents microbiens. L'immersion de 48 heures dans une culture de Clostridium sporogènes a montré l'absence de pénétration des germes.

Les capsules prévues pour un bouchage de liquide sous pression résistent en général à des pressions supérieures à 10 atmosphères.

Une très longue pratique d'utilisation pour la fabrication des Baby Foods, dont les critères analytiques sont particulièrement sévères, témoigne, s'il en est besoin, de la fiabilité du verre comme emballage pour conserves.

III. — TECHNIQUES DE CONTROLE

La technique de fermeture sous vide impose donc, comme test de contrôle, la mesure du vide qui est, de ce fait, un contrôle indirect d'étanchéité.

Le contrôle du vide peut se faire de deux manières :

— mesure du vide au vacuomètre à aiguilles. La valeur de 250 mm est considérée comme un minimum, la référence pour les produits stérilisés se situant autour de 500 mm. Cette technique de contrôle se pratique sur prélèvements, elle est destructive ;

— mesure au détecteur de vide. Les appareils automatiques actuellement utilisés sont à fonctionnement magnétique, avec élimination des bocaux défectueux, et mesurent la concavité de la capsule. Directement mis en place en fin de ligne de fabrication, ils assurent un contrôle permanent sur 100 p. 100 des unités produites. Ce critère de contrôle est finalement, à lui seul, un argument particulièrement important.

Des essais de perméabilité peuvent évidemment être conduits par une méthode bactériologique analogue au bio-test mentionné pour les emballages métalliques.

Une autre méthode d'essai consiste à scier les récipients en verre normalement capsulés et, après avoir rodé la partie sciée, à l'utiliser comme cloche à vide. Inversement, l'essai de tenue à la pression consiste à mettre sous pression la partie capsulée, immergée dans l'eau. On observe alors à quelle pression apparaissent des bulles qui signalent le défaut d'étanchéité.

Des auteurs yougoslaves ont proposé une méthode de contrôle d'herméticité basée sur la formation d'un précité blanc entre nitrate d'argent et chlorure de sodium.

Le test est réalisé en remplissant les bocaux d'une solution diluée de nitrate d'argent et en simulant une pasteurisation au sein d'une saumure légère. Les défauts seraient mis évidence grâce à la pénétration du sel au travers des « fuites ».

Les capsules métalliques sont contrôlables par les mêmes tests que les emballages métalliques dont elles ont les caractéristiques (qualité du métal, état des vernis) et les défauts éventuels (corrosion).

CINQUIEME PARTIE

LES EMBALLAGES SOUPLES ET SEMI-RIGIDES

I. — HISTORIQUE

Les essais de conserves sous emballages plastique sont déjà anciens. Les premiers essais sérieux remontent aux année 1958-1959, aux Etats-Unis.

KELLER, dans un travail préliminaire pour l'armée, montre que l'emploi de différentes pellicules plastiques permet de préserver totalement le produit d'une recontamination bactérienne, mais il met en évidence la perméabilité aux gaz, à la vapeur d'eau, les pertes de poids et de qualité au stockage qui en résultent. Il insiste sur la nécessité du vide interne et sur l'intérêt des complexes aluminium-plastiques.

Les essais poursuivis dans différent pays mettent l'accent sur les problèmes posés par l'emploi des sachets ou pellicules rigides. GEISMAN et collaborateurs mettent en évidence le rôle du transfert de chaleur dans l'apparition de couleurs anormales localisées dans le cas de produits visqueux. Les mêmes auteurs montrent le rôle de l'éclairage fluorescent contrôlé dans les modifications de couleur des produits sous pellicule transparente.

AALBERSBERG et WYBINGA indiquent la nécessité de dispositifs annexes de soutien des sachets pour assurer une disposition appropriée dans l'enceinte de chauffe et mesurer la pénétration thermique. Les résultats de ces essais font ressortir que la pénétration thermique est nettement plus rapide que dans des boîtes de capacité correspondante. Cependant, la difficulté d'insérer les sondes de mesure avec un précision suffisante pour déterminer le point d'échauffement le plus lent, oblige à

effectuer un grand nombre de mesures et à calculer des barêmes tenant compte des valeurs stérilisatrices les plus basses enregistrées.

Dès 1969, l'équipe de recherche de KULMBACH, et notamment WIRTH, apporte une importante contribution au dossier.

Les récipients pris en considération ne sont plus des sachets mais des barquettes. L'utilisation de pellicules plastiques souples, transparentes ou non, pour des essai fait place à un récipient de type barquette rectangulaire ou coupelle ronde.

Il s'agit d'un complexe laminé constitué d'un feuillard d'aluminium (120 à 200 μ) anodisé et verni à l'extérieur et d'un élément plastique (polypropylène) (de 60 à 70 μ) à l'intérieur.

Ces récipients sont fermés par thermosoudure d'un couvercle plat ou à gradins de même complexe mais d'épaisseur plus faible (60 à 50 μ respectivement).

Ces essais sont particulièrement intéressants car les plats cuisinés, préparés à 120° C, en surpression (2,5 bars), se sont révélés stériles et d'une parfaite tenue à long terme (8 mois) dans des conditions très défavorables (expédition test tropical DL 6).

Les qualités essentielles de ce type d'emballage sont mises en évidence :

— imperméabilité à la lumière, aux gaz, à la vapeur d'eau ;

— format favorable à une pénétration thermique rapide, par la diminution des traitements thermiques et des dégradations biologiques concomitantes ;

— facilité d'ouverture, aptitude au réchauffage, conditionnement individuel, présentation attrayante...

Les difficultés sont également soulignées :

— précautions de manutention à tous les stades ;

— stérilisation obligatoire en régime de surpression;

— suremballage obligatoire pour pouvoir éviter chocs et déformations ;

— nécessité du vide interne pour assurer une meilleure herméticité des thermo-soudures, vide favorable par ailleurs au maintien des qualités organoleptiques, saveur et couleur des produits en particulier.

En France, LEFAUX, en particulier, réunit toutes les données concernant la perméabilité des emballages plastiques aux gaz et aux vapeurs. Ce travail demeure une référence fondamentale.

SKULBERG, en Norvège, montre l'utilité des complexes laminés, aluminium-plastiques, à la suite d'essais menés depuis 10 ans à l'Institut Norvégien de la Conserve sur les produits acides (pH inférieur à 4,5) et non acides (pH supérieur à 4,5).

Les difficultés d'utilisation de sachets souples sans feuillard d'aluminium sont, du reste, illustrées par NIEBVER sur une tentative industrielle finalement vouée à l'échec. Il s'agit du lancement, sur le marché anglais, de conserves de légumes tubéreux, conditionnés à sec, sous vide en sachet plastique transparent dit « sterilite NP » (complexe laminé polyamide-polypropylène).

L'échec est lié en grande partie aux difficultés de manutention mais également aux effets du vieillissement des produits et de l'emballage.

L'expérience acquise est importante et on peut dire qu'arrivée à la période 1970-1972 la mise au point technique de l'emballage souple ou semi-rigide est le fruit de quelques 15 années d'expérimentation. Les grandes lignes du dossier se sont précisées et le Symposium, tenu à Londres en 1970, sous les auspices des « FOODS

Groups » de l'Institute of Food Science and Technology, met en lumière les réserves encore valables à cette date :

— Sensibilité de certains matériaux à l'oxygène à une température voisine de 130° C.

— Phénomène de « *Catty odour* » (odeur du chat) très évoquée ces dernières années et dont l'origine est actuellement connue ; elle est imputable aux réactions entre les composants soufrés des thio-protéines des substances alimentaires et l'oxyde de mésityle, solvant très fréquemment utilisé dans la fabrication des matières plastiques.

Ce solvant a été, de ce fait, abandonné et le problème est résolu actuellement.

— Imperfections de la soudure. La fermeture par thermoscellage impose l'absence de toute souillure sur les zones de soudure. Ce problème est un souci majeur ; une technique de détection des micro-fuites a bien été proposée au Symposium au moyen du gaz Hélium, mais son application, dans les conditions de la pratique industrielle, est problématique en raison du prix et de la complexité du matériel requis.

— Délaminage des différents feuillets du complexe : ce problème a été longtemps une cause majeure d'insuccès. La qualité des colles actuelles paraît avoir résolu cette question. L'adhérence des plastiques « greffés » est, d'autre part, remarquablement meilleure sur le métal (un polymère « greffé » contient un taux d'acide acrylique incorporé très faible).

Bien que la plupart de ces imperfections aient trouvé une solution récente, une des conclusions du Symposium doit demeurer présente à l'esprit : en l'état actuel, l'emballage souple thermo-soudé ne saurait offrir le même degré de sécurité de conservation à long terme

que la boîte métallique classique. Il a été constaté que, sur le plan de la susceptibilité de réinfection bactérienne après stérilisation, les sachets n'offraient pas le même degré de sécurité. Une fois asséchée après refroidissement, la boîte métallique correctement sertie exclut tout risque de pénétration, alors qu'une micro-fuite, même extrêmement petite, dans les emballages souples les rend très vulnérables à la recontamination au contact avec une surface souillée.

L'utilisation industrielle a cependant atteint un niveau expérimental important dans divers pays.

En Italie, depuis deux ans (viandes et sauces) :

- utilisation de complexes polypropylène/aluminium/polypropylène ;
- utilisation de complexes polyester/aluminium/polyester/polypropylène.

En Allemagne, depuis deux ans (choucroute pasteurisée) :

- utilisation de complexes polypropylène/aluminium/polypropylène.

Au Danemark, depuis trois ans (saucisses).

Il s'agit généralement de sachets quatre soudures fermés sous vide, avec un suremballage en carton. En France, les barquettes semi-rigides ont surtout retenu l'attention (plats cuisinés).

II. — LES MATERIAUX, LES PRODUITS ANNEXES

Un rappel des matériaux de base est nécessaire avant d'aborder le choix des complexes utilisables pour des produits stérilisés. Les matériaux de base peuvent être classés en distinguant cinq catégories principales ;

les complexes résultent de l'association de plusieurs produits de base. Dans tous les cas, apparaît indispensable l'emploi de produits annexes.

1° - Les materiaux de base.

a) *Les pellicules cellulosiques.*

Elles sont imperméabilisées ; pour cela, on enduit une des faces d'un vernis nitrocellulosique plastifié renfermant une cire micro-cristalline ou d'une émulsion à base de chlorure de polyvinylidène.

b) *La feuille d'aluminium mince.*

Elle peut être associée à d'autres matériaux ou utilisée seule. Dans ce cas, elle est vernie (extérieurement) et enduite d'une laque thermoscellable (intérieurement). Sa sensibilité aux facteurs de corrosion implique, de toute manière, un artifice de protection.

c) *Les films plastiques obtenus par polymérisation.*

Polyoléfines (polyéthylènes - polypropylène).

Ils ne renferment jamais de plastifiants, ce qui évite tous les risques de migration.

d) *Les films obtenus par condensation.*
(Polyester - polyamides).

Ils sont obtenus sans addition de plastifiants ou stabilisants. Cependant, ils ne sont pas thermoscellables, d'où leur utilisation sous forme de complexes.

Le films de polyester (Polytéréphtalate d'éthylène glycol) a été créé pour les industries électriques et appliqué ensuite au conditionnement.

e) *Les films obtenus par addition.*

Polyvinyliques et polyvinylidènes : polystyrène, chlorure de polyvinyle (PVC), polyacrylonitrile-butadiene-styrène (ABS).

Non plastifiés, ils présentent une inertie parfaite envers les denrées alimentaires. Plastifiés, ils sont plus souples mais les meilleurs plastifiants du PVC ne sont pas réglementairement alimentaires.

2° - Les complexes.

On distingue sommairement :

a) *Ceux qui associent les polyoléfines* à :

— des pellicules cellulosiques sarantées (enduites de chlorure de polyvinylidène) ou laquées ;

— à un film de polyester ;

— à une feuille mince d'aluminium.

b) *Ceux qui utilisent le polyester associé à une feuille d'aluminium.*

c) *Ceux qui utilisent le polychlorure de vinyle (PVC) associé à :*

— une feuille d'aluminium ;

— aux polystyrènes ;

— aux polyoléfines.

Les caractéristiques des complexes concernant l'imperméabilité à la vapeur d'eau, aux gaz, aux vapeurs organiques, aux arômes ; l'imperméabilité et la résistance aux graisses ; la protection contre les ultra-violets, etc.

On ne doit pas négliger pour autant les qualités mécaniques, résistance à la traction, à la déchirure, à l'éclatement, au pliage, voire au frottement.

Le tableau 4 résume les caractéristiques des principaux matériaux utilisables pour former des complexes, au sein desquels leurs qualités respectives sont mises à profit.

Le tableau 5 définit les avantages et les inconvénients de leur utilisation. Les propriétés thermiques des principaux films organiques sont regroupés dans le tableau 6.

Le choix de matériaux plus particulièrement adaptés pour la réalisation d'emballages stérilisables et étanches est donc lié à la réalisation de complexes réunissant l'ensemble des qualités combinées nécessaires.

3° Les produits annexes.

Ils jouent un rôle important sur le plan technologique, leur présence pose l'éventuel problème des migrations des constituants de l'emballage vers le produit. Les exigences de la législation, déjà indiquées, doivent être, dans ce domaine, particulièrement respectées.

Les colles peuvent comportr elles-mêmes des solvants, stabilisants, plastifiants, agents gonflants, etc. Les colles synthétiques sont les plus employées, émulsions, à base d'acétate de polyvinyle, d'alcool polyvinylique, dérivés acryliques ou métacryliques, résines thermodurcissables à composants du type polyuréthane ou polyester-isocyanate.

Les vernis sont le plus souvent des résines synthétiques, en solution dans un mélange de solvants. Les plus couramment utilisés sont la nitro-cellulose, l'acétate de polyvinyle, l'acétate de chlorure de vinyle, les polyamides.

Les cires les plus souvent utilisées sont des cires microcristallines « dopées » à l'éthylène-vinyl-acétate.

III. — CHOIX, CONTRAINTES D'UTILISATION DES EMBALLAGES STERILISABLES

1° - Choix des materiaux.

Pour les produits soumis à une pasteurisation, tous les matériaux peuvent convenir théoriquement, sauf certains : polystyrène et ABS. Cependant, le PVC offre le maximum de garanties : imperméabilité aux ultraviolets, à l'oxygène, inertie vis-à-vis d'une phase grasse à chaud, bonne protection des arômes.

Caractéristiques		*Haute pression*	*Basse pression*			
Poids moléculaire moyen	> 50 000	10 000 à 30 000	200 000	350 000	200 à 300 000	50 à 80 000
Densité	1,58	0,92	0,96	0,90	1,05	1,05
Transmission UV :						
Feuille naturelle	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Feuille chargée	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Perméablité vapeur d'eau (ép. 125 microns) à 38° et 90 % HR en g/m²/24 h.	4	4,8	1,1	1,6	24	19,2
Perméabilité gaz (Ep. 250 microns) en cm³/m²/h — O_2		390	130	110	250	140
— N_2		130	50	35	60	30
— CO_2		900	650	450	1 000	4 000
Résist. à la rupture Kgf/cm².		90	300	350	450	400
Allongement à la rupture		100 à 300	30 à 60	250 à 600	2	10 à 100
Module d'élasticité en traction Kgf/cm²		1 500	8 000	9 000	32 000	10 000 à 20 000
Résistance au choc pr éprouvettes taillées Kgf/cm/cm².		Incassable	40 à 65	20 à 66	10 à 30	65
Conductivité calorifique 10 microns th/cm/cm²/S/°C.		8	11	3	3	2,9
Chal. spéc. microns th/g/°C		0,55	0,55	0,48	0,32	0,35
Tenue haute tempér. en ° C.	100	90	120	135/140	70/75	70 à 120°
Tenue basse tempér. en ° C.	Fragilité choc < 0°	— 50	— 60	— 5	Fragilité choc < 0°	Fragilité choc < 0°
Action des acides faibles	Nulle	Résistant	Nulle	Nulle	Nulle	Nulle
Action des acides forts	Nulle	Attaque par acide oxydt	Attaque par acide oxydt	Attaque par acide oxydt	Attaque par acide oxydt	Attaque par acide oxydt
Action des bases faibles	Nulle	Résiste	Nulle	Nulle	Nulle	Nulle
Action des bases fortes	Nulle	Résiste	Nulle	Nulle	Nulle	Nulle
Action des solvants organiques.	Soluble dans les cétones et les esters. Sensible aux HC aromatiq.	Soluble dans les solvants aromatiques au-dessus de 60° C	Soluble dans les solvants aromatiques au-dessus de 80° C	Soluble dans les solvants aromatiques au-dessus de 80° C	Soluble dans les HC aromatiques et chlorés	Soluble dans les cétones et les esters ainsi que dans quelques HC chlorés

TABLEAU 4. — *Caractéristiques des principaux matériaux utilisés.*

PRODUITS	AVANTAGES	INCONVENIENTS
PVC/C	— bonne tenue à haute température ; — absence de plastifiants ; — bonne imperméabilité à gaz et arômes ; — excellent comportement vis-à-vis des matières grasses ; — migration inférieure à 1 mg/dm2.	— densité élevée ; — fragile au-dessous de 0° C (choc) ; — perméabilité à vapeur d'eau moyenne.
PE. hp	— absence de plastifiants ; — bonne transparence ; — bonne soudabilité ; — très bonne tenue à basse température.	— risque d'interaction avec la matière grasse (présence de bas poids moléculaire) ; — perméabiltié à l'oxygène ; — perméabilité à la lumière (feuille non chargée) ; — perméabilité à vapeur d'eau moyenne; — peu rigide.
PE. bp	— absence de bas poids moléculaire ; — absence de plastifiants ; — très faible quantité de : ◆ stabilisants ◆ lubrifiants ; — bonne inertie chimique ; — bonne barrière à vapeur d'eau ; — bonne soudabilité ; — très bonne tenue à haute et basse température ; rigidité.	— peu transparent ; — perméable à l'oxygène ; — tenue aux matières grasses moyenne à 80° C.
POLYPROPYLENE	— absence de bas poids moléculaire ; — bonne inertie chimique ; — bonne transparence ; — bonne barrière à vapeur d'eau — bonne soudabilité ; — bonne rigidité ; — excellente tenue à haute température ; — absence de plastifiant ; — faibles quantités de : ◆ stabilisants ◆ lubrifiants.	— perméable à l'oxygène ; — perméable aux U.V. ; — perméable aux arômes ; — très mauvaise tenue à basse température; — tenue aux matières grasses moyenne à 80° C.

Produits	Avantages	Inconvenients
POLYSTYRENE	— absence de plastifiants ; — bonne rigidité ; — excellente thermoformabilité ; — très bon marché.	— perméable à la vapeur d'eau ; — perméable à l'oxygène ; — sensible aux composés aromatiques ; — risque de migration dans la matière grasse en contact ; — mauvaise tenue haute et basse température.
ABS	— bonne inertie ; — bonne tenue à haute température ; — excellente thermoformabilité.	— perméables à la vapeur d'eau ; — perméables à l'oxygène ; — sensibles aux composés aromatiques ; — mauvaise tenue au froid (choc) (dépend de sa composition).

Tableau 5.

REMARQUE : Les températures sont celles habituellement mesurées ou utilisées. La grande variété des matériaux dans chaque catégorie ne permet pas toujours des comparaisons fructueuses entre les chiffres cités.

MATERIAU	POINT DE FUSION ou de RAMOLLISSEMENT (° C)	PLAGE DE SCELLAGE (° C)	TEMPERATURE D'EMPLOI	
			MINIMUM ° C	MAXIMUM ° C
Polyéthylène basse densité PEBD ..	85 - 90	150 - 175	— 50	65
Polyéthylène moyen. densité PEMD	100 - 110	125 - 155	— 50	80 - 105
Polyéthylène haute densité PEHD..	135	135 - 155	— 50	110
Polypropylène normal PP	165 - 170	165 - 205	0	140
Polypropylène orienté				
Polystyrène orienté PS		120 - 165	0	85
Polychlorure de vinylidène PVDC ..	125	138 - 150	0	145
Polychlorure de vinyle PVC	75 - 180	93 - 175	variable	90
Polyester	255	135 - 205	— 60	120
Polyisoprène chloré		120 - 175	variable	95
Polyamide	145 - 255	175 - 260	— 70	175 - 250
Acétate de cellulose	205	175 - 230	0	150
Pellicule cellulosique laquée		95 - 150	variable	190
Polychlorofluoro éthylène	270 - 310	175 - 205		200
Polycarbonate	165	205 - 220		170
Polyuréthane	140 - 185	150 - 190		130
Alcool polyvinylique		160 - 185	— 30	110

Tableau 6. — Propriétés thermiques des films organiques (d'après Modern Packagking, Encyclopedia issue 1969. et Encyclopédie Française des Matières Plastiques, 1959.

Conserver l'état stérilisé implique une étanchéité parfaite qu'aucun matériau organique courant ne peut assurer. Seule, une barrière métallique peut posséder cette qualité. On admet qu'une feuille d'aluminium de 20 microns d'épaisseur ne présente aucun micro-trou. Le risque de tomber sur un micro-trou augmente quand l'épaisseur est plus faible encore. Il est donc souhaitable de minimiser les risques en associant le métal à d'autres matériaux organiques. Le métal aluminium est fragile mécaniquement et chimiquement. Il en découle la nécessité d'une double protection externe et interne. Celle-ci s'ajoute à la nécessité de donner au complexe la scellabilité nécessaire.

On est donc conduit à un complexe triple. Les couches organiques apportent la protection du métal et la scellabilité, le métal, l'étanchéité aux gaz, arômes, lumière, micro-organismes. Chaque couche organique peut comporter éventuellement un ou plusieurs matériaux.

En tenant compte des barèmes de stérilisation en usage et à plus forte raison du désir de pratiquer des stérilisations à température élevée et de durée courte, on constate que le polypropylène et, à la limite, le polyéthylène basse pression (haute densité) répondent aux critères de température. Les polyamides sont parfois utilisées en renfort (tableau 7).

Le sachet se présente soudé sur trois côtés ; l'utilisateur scelle le quatrième côté après remplissage (tableau 7).

Les barquettes rectangulaires ou les coupelles rondes sont réalisées par emboutissage de complexes plus épais. La fermeture est assurée par un couvercle scellé sur le rebord plat du récipient embouti.

Certains modèles ne comportent qu'un matériau, aluminium, verni extérieurement et revêtu à l'intérieur d'une laque thermoscellable. L'application parfaite de la laque est restée longtemps un problème dont dépen-

Emballages	Exterieur	Median	Interieur
Sachet	Film P.P. orienté Polyester Polyamide	Métal Aluminium	Film P.P. normal P.E. haute densité Polyamide (Renfort)
Barquette	Vernis	Aluminium	P.P. normal P.E. haute densité Polyamide (Renfort) Laque thermoscellable

Tableau 7. — Complexes stérilisables pour sachets ou barquettes couramment utilisés.

dait la qualité et la tenue au chauffage des zones thermoscellées. Ces modèles sont, en fait, malgré les progrès du laquage, utilisés surtout pour des produits non stérilisés : confitures, fromages, tomates, etc.

2° - Le mode d'utilisation.

Le sachet est livré à l'utilisateur prêt à l'emploi. La barquette peut être livrée sous forme de bobine du matériau et emboutie sur place au fur et à mesure des besoins. Elle peut être distribuée prête au remplissage. Dans ce deuxième cas, se pose le problème de la manutention et du stockage de ces éléments vides, très fragiles, dont la moindre pliure peut être à l'origine d'une cassure et d'une micro-fuite ultérieure.

Le remplissage reste une opération particulièrement délicate, la moindre souillure affectant le résultat du thermoscellage.

La fermeture est réalisée par chauffage et écrasement partiel de deux couches organiques de même nature, suivis d'un temps de refroidissement avant

éjection du récipient scellé. Le temps minimum nécessaire pour réaliser correctement ces opérations est l'une des raisons de la cadence encore modeste des lignes de fabrication, comparée à celles obtenues avec des emballages traditionnels. Les conditions de température et de pression doivent être définies et maintenues avec précision, le problème d'échauffement des mâchoires en service continu restant à surveiller très étroitement.

La stérilisation doit s'effectuer dans des conditions d'équilibre de pression précises. On peut pallier en partie la surpression interne de l'emballage en réalisant la fermeture sous un vide plus ou moins important. La contre-pression nécessaire peut atteindre en effet 3 kg/cm^2 vers 130° C. Mais, même avec un vide de 700 mm, on ne peut empêcher un léger dégazage du produit et il est recommandé d'appliquer une pression de l'ordre de 0,5 kg/cm^2.

Le vide est particulièrement souhaitable, en outre, pour apprécier ultérieurement la stabilité du produit fabriqué. En effet, les barquettes ou sachets non fermés sous vide restent partiellement gonflés après stérilisation et refroidissement et on ne plut plus alors, comme c'est le cas pour la conserve rigide, être averti par une déformation, de l'altération du produit conservé.

Les conditions de manutention et de stockage sont en relation avec la fragilité de l'emballage aux chocs, à la charge, aux chutes, etc.

Le choix d'un matériau souple ou semi-rigide pour fabriquer des produits stérilisés est donc conditionné par des contraintes sévères que l'on peut résumer :

1) *Contraintes vis-à-vis des agents extérieurs :*

— conditions de stérilisation ;

— manipulation (froissement, pliage) ;

— stockage (chocs, poids).

2) *Contraintes vis-à-vis des agents intérieurs :*

— perforations possibles (os, arêtes à exclure);

— étanchéité aux arômes ;

— absence d'odeur communiquée au produit ;

— agressivité du produit.

3) *Contraintes vis-à-vis des risques consécutifs aux défauts de fabrication.*

— absence de toute particule solide sur la zone à thermosceller ;

— nécessité de la fermeture sous vide ;

— test de contrôle systématique d'étanchéité indispensable.

On ne saurait trop insister sur les précautions indispensables pour assurer une étanchéité parfaite de la fermeture. Alors que les composants liquides sont facilement éliminés de la zone de soudure par la compression qui est exercée sur cette zone au moment du thermoscellage, il importe qu'aucune particule solide ne reste fixée dans la zone de thermoscellage, donnant lieu à la formation de canules capables de compromettre définitivement l'étanchéité.

La détection et le rejet des sachets ou barquettes contaminés à la soudure est indispensable. Ce contrôle systématique, comme nous le verrons plus loin, n'est pas résolu. C'est une raison majeure pour donner la préférence à la fermeture sous vide.

Aactuellement, l'observation prolongée des produits fabriqués et stockés est encore indispensable avant la commercialisation (trois à quatre semaines minimum). Cela met en évidence l'intérêt de tests de contrôle continus, applicables sur les lignes de fabrication.

IV. — TESTS DE CONTROLE

Ils penvent concerner le contrôle du matériau lui-même ou celui du produit fabriqué et de l'emballage thermoscellé, avant ou après stérilisation.

1° - Le controle du materiau (film plastique).

Une énumération sommaire doit distinguer :

— *Perméabilité à la vapeur d'eau*

Les méthodes les plus utilisées sont gravimétriques et notamment la méthode dite de la « coupelle », décrite par la norme française X 41 001.

— *Perméabilité aux gaz*

Les méthodes physiques sont délicates. Il existe des méthodes chimiques beaucoup plus simples pour la détection et la mesure des gaz, l'oxygène en particulier. La méthode du sachet de Hebert est basée sur la transformation du chlorure cuivreux ammoniacal en chlorure cuivrique bleu.

— *Perméabilité aux vapeurs organiques*

La chromatographie en phase gazeuse est, à l'heure actuelle, la technique la plus appropriée et la plus précise pour détecter des traces de substances organiques passant au travers des films plastiques (Buquet et Mauchon).

— Résistance aux graisses

Il existe en particulier une méthode de détermination du degré d'imperméabilité à la graisse qui consiste à mesurer le temps mis pour traverser le matériau par l'essence de térébenthine, déshydratée par le chlorure de calcium et colorée avec l'alphanaphtylamine (norme française X 41 008 - août 1955).

— *Résistance à la traction, à la déchirure, à l'éclatement, au pliage et au frottement.*

Les méthodes sont décrites dans les normes françaises :

Q 003 004	Q 003 011	Q 003 014
mai 1957	mars 1958	juin 1961

2° - Le controle des emballages thermoscelles.

Cet aspect doit au contraire retenir notre attention puisqu'il concerne l'appréciation pratique, au niveau des produits conditionnés et commercialisables.

a) *Contrôle de la soudure.*

Une technique rapide d'examen comporte la dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique après avoir pris soin d'éliminer le vernis externe de protection par l'acide sulfurique. Le sachet plastique ainsi dénudé permet de localiser visuellement les zones défectueuses de soudure. Ce test simple peut être appliqué en réglage de thermoscellage.

La stéréomicroscopie d'une coupe permet de mesurer l'épaisseur ; une bonne soudure doit avoir au minimum la moitié et au maximum les deux tiers de l'épaisseur totale initiale des films plastiques mis en jeu.

La détection automatique des mauvaises soudures est réalisée par système optique en microscopie infrarouge.

Une source de chaleur à rayonnement focalisé balaie la zone de soudure de la fermeture en produisant un gradient thermique et ce gradient est « inspecté » par un microscope radio-métrique à infra-rouge qui mesure les différences de température le long de cette zone échauffée ; en présence d'une soudure correcte (exempte de défauts) la dissipation de la chaleur est uniforme et le rayonnement perçu par le microscope est également

uniforme ; par contre, la présence d'un défaut dans la soudure (vacuole, occlusion de substance, pli, etc.) diminue la vitesse de transfert de la chaleur et entraîne une nette modification négative de la température mesurée au niveau du microscope ; détectée par un circuit à seuil, cette modification met en action un mécanisme qui éjecte le sachet défectueux concerné. Cette méthode a été mise au point par le Packaging Laboratory Army de Natick (U.S.A.).

b) *Contrôle de l'étanchéité globale.*

Les emballages prélevés à intervalles réguliers sont testés par l'une des méthodes suivantes :

1) *Méthode classique par immersion.*

On perfore l'emballage pour le gonfler et on l'immerge dans l'eau pour détecter les fuites par apparition de bulles.

2) *Méthode en surpression.*

On maintient le sachet sur une vanne tarée de gonflage et on mesure la résistance à une pression de référence calculée avec une grande marge de sécurité.

3) *Méthode du sachet immergé.*

Le sachet soudé est maintenu au fond d'un récipient plein d'eau ; on établit une dépression et on observe le gonflement du sachet. S'il est étanche, il doit résister à cette dépression de 700 mm de mercure (sachets non fermés sous vide).

4) *Méthode biologique. Test analogue au bio-test décrit pour les emballages métalliques.*

Maunder préconise d'utiliser une eau contaminée par aerobacter et de soumettre les sachets à une alternance de compression et décompression légère pour

provoquer une flexion des parois. Cette précaution lui paraît indispensable pour tenir compte de l'obturation des micro-fuites par le produit.

Le même test est particulièrement intéressant après une usure mécanique volontaire simulant les conditions de manipulation courante.

5) En pratique, le contrôle peut s'effectuer en plaçant les prélèvements dans une chambre à 37° C pendant 12 jours ou à 55° C pendant 5 jours pour détecter les emballages qui gonflent ou témoignent d'une fuite visible avec suintement du liquide. La mise en observation des fabrications pendant un mois environ avant expédition, constitue, par ailleurs, une précaution nécessaire. La fragilité du thermoscellage impose, en fait, de mettre au point un test permettant la détection systématique des défauts au niveau d'une production industrielle.

Actuellement, seul le test par microscopie infrarouge répond à cette préoccupation pour les sachets, à notre connaissance. Le coût d'un tel système de détection reste un obstacle majeur à son utilisation pratique.

La fabrication de produits stérilisés en emballages souples ou semi-rigides est possible. Elle demande cependant des précautions particulières. L'absence de test de contrôle systématique du thermoscellage limite la sécurité de fabrication et interdit de situer avec rapidité et précision le niveau des pertes en production.

De plus, la fiabilité dans le temps de ce type d'emballage reste imprécisée : d'une part, au cours du stockage et de la distribution, la fragilité du matériau est à craindre ; d'autre part, au niveau de la commercialisation au public, les manutentions et détériorations par ce dernier sont à redouter. Ce risque peut toutefois être évité si le suremballage offre une résistance et une inviolabilité suffisantes. Cela peut conduire à un coût global de l'emballage trop élevé.

Enfin, subsiste encore un doute, ou du moins une absence de preuves formelles, sur le maintien de l'étanchéité absolue dans le temps, en relation avec le maintien des qualités du matériau lui-même.

Les fabricants des complexes aluminium-plastiques se montrent encore actuellement très réservés sur la durée de garantie de leurs emballages.

On aboutit finalement à une génération nouvelle de produits, offrant les caractéristiques d'un produit stérilisé et par conséquent sans obligation de conservation en régime de froid, mais se distinguant cependant des conserves au sens habituel du terme, par une durée de conservation plus limitée, du moins dans l'état actuel de nos connaissances.

Il serait souhaitable qu'une confusion supplémentaire ne s'instaure pas à cette occasion, auprès du public, appelé à choisir des produits dont le mode et la durée de conservation se nuancent de plus en plus.

CONCLUSION

La distinction entre semi-conserves et conserves conduit à séparer les emballages susceptibles de répondre aux critères imposés :

— étanchéité aux liquides,

— étanchéité aux gaz,

— étanchéité aux micro-organismes.

Le traitement par la chaleur découle de l'application des lois de destruction des micro-organismes et d'inactivation des enzymes. Les données physiques de ce traitement sélectionnent les emballages selon leur niveau de résistance aux températures et aux pressions.

Le respect de la réglementation oblige à considérer les performances des matériaux dans le domaine des migrations possibles des constituants. L'agressivité de certains produits, la résistance à la corrosion des emballages sont en rapport direct avec les problèmes d'hygiène et de toxicologie.

La fiabilité dans le temps d'un emballage pour conserves est un critère fondamental dont la détermination doit également comporter l'étude de l'incidence des chocs et manipulations.

On peut attendre une évolution continue des techniques d'emballages pour conserves. L'argumentation commerciale suffirait à la motiver. Mais les arguments technologiques peuvent y contribuer, réduction des temps de stérilisation, accélération de la pénétration thermique. Les performances qualitatives qui en décou-

lent sont sérieuses : meilleurs résultats organoleptiques, préservation accrue des éléments biologiques, vitamines, acides aminés.

L'état actuel de la technique de fabrication des emballages métalliques assure leur excellente étanchéité. Les méthodes de contrôle permettent de vérifier l'étanchéité aux micro-organismes (biotest par exemple) ainsi qu'aux gaz (méthode LEFEBVRE ou test à l'hydrogène sulfuré). Des techniques plus poussées de contrôle vérifient l'étanchéité aux gaz hélium avec détection au spectrographe de masse, l'étanchéité aux gaz fluorés. Les méthodes électrochimiques permettent d'évaluer la perméabilité et la compatibilité des différents revêtements utilisés pour les emballages métalliques : mesure de résistance de polarisation, tests de corrosivité.

Ces méthodes donnent une réponse au choix des matériaux mais contribuent aussi à une meilleure connaissance du mécanisme de protection par les revêtements organiques dont l'utilisation augmente rapidement pour répondre aux nouveaux problèmes de conditionnement.

Le verre offre un modèle particulièrement fiable de conditionnement, mais des récipients révolutionnaires (récipients « ampoule ») devraient voir le jour dès 1974 aux Etats-Unis.

Les emballages réalisés en complexes aluminium-plastiques présentent expérimentalement les caractéristiques requises pour fabriquer des conserves. L'exploitation industrielle reste cependant liée à une totale maîtrise de l'opération de thermoscellage et à des améliorations indispensables des conditions de manipulation à tous les stades. La mise au point d'un suremballage efficace et inviolable doit y contribuer. Un doute subsiste encore sur la sécurité à long terme, obligeant les utilisateurs potentiels à prolonger la phase expérimentale.

Le souci primordial doit demeurer celui de l'étanchéité et donc de la fiabilité de l'emballage. Certes, l'industrie alimentaire actuelle dispose des moyens, hommes et matériels, nécessaires pour réunir les conditions d'utilisation des nouveaux matériaux. Cependant, des efforts de contrôle de plus en plus grands seront nécessaires pour l'emploi des matériaux légers, n'offrant pas la facilité de manipulation qui caractérise, à tous les stades, les matériaux actuellement prédominants. Faute de respecter ces contraintes, les fabricants prendraient le double risque de nuire éventuellement à la santé ds consommateurs et de vouer à l'insuccès des techniques auxquelles sont consacrés de gros efforts de travail.

Il est certain que toutes les tendances développées, allègement du métal, ouverture à incision, beaucoup plus encore, utilisation de complexes souples ou semi-rigides concourent à une plus grande fragilité de l'emballage. Cette notion paraît contradictoire avec la définition même et la notion de sécurité maximale des conserves. Elle est cependant conforme au désir général d'une plus grande facilité d'emploi. Elle est également conforme à la rotation rapide des produits élaborés, poissons, plats cuisinés, auxquels les innovations d'emballages sont essentiellement réservées. L'emballage rigide, plus traditionnel, est certainement lié encore pour un long temps à la fabrication des produits à très haute cadence de production, légumes en particulier.

Les consommateurs, par le canal de divers organismes ou associations spécialisées, réclament une meilleure information sur le contenu, sur les conditions de conservation à respecter, sur les délais de péremption. Il ne faudrait à aucun prix que l'évolution de l'emballage des conserves fasse perdre à cette catégorie de produits le critère de sécurité reconnu actuellement par les milieux scientifiques et par les consommateurs eux-mêmes. Le rôle des services officiels est certainement de protéger cette notion dans l'intérêt du consommateur mais aussi des fabricants.

La nécessité de l'indication des délais d'utilisation s'impose pour l'ensemble des produits frais et semi-conserves en emballages de toute nature. La réglementation sur l'étiquetage informatif, qui a été mis en application en 1973, va dans ce sens.

Dans notre époque d'industrialisation intensive de l'alimentation, la stabilité de l'aliment conditionné joue un rôle économique fondamental. Les produits doivent être transportés toujours plus loin sans risque d'altération. Ils doivent, en outre, satisfaire à des exigences légales de plus en plus impératives. Les emballages exigent donc des recherches approfondies pour être parfaitement adaptés à des aliments définis. Mais, inversement, la connaissance de l'aliment devient inséparable de celle de son emballage.

Vu : Le Professeur de l'Ecole Vétérinaire Rapporteur,

Professeur Ch. LABIE.

Vu : Le Directeur de l'Ecole Vétérinaire,

Professeur R. LAUTIE.

Vu : Le Président de la Thèse,

Professeur ROUX.

Vu et Permis d'imprimer :

Toulouse, le 6 Mai 1974

Le Président de l'Université Paul-Sabatier,

Professeur L. LARENG.

BIBLIOGRAPHIE

1. Aalbersberg (W.-J.) et Wybinga (S.-J.). — Pasteuriseren en steriliseren van voedingsmiddelen in flexibele verpakkingen. *Conserva*, 1966, *14*, 10, 240-242.
2. Allouf (R.) et Cheftel (H.). — Problèmes posés par l'emploi des emballages en fer blanc. *L'Alimentation et la Vie*, 1967, 55, 1-2-3, 5-16.
3. Arel (F.). — L'aluminium et la conserve. *Rev. de la Conserve*, 1966, 7, 53-64.
4. Aubrun (P.). — Quelques données récentes sur les films de passivation du fer blanc. *Bull. INACOL*, 1970, *21*, 7, 239-250.
5. Bacon (F.). — Caractéristiques chimiques du récipient en verre. *Communication aux Journées de l'Emballage de Verre*, Parme, 1964.
6. Ball (C.-O.). — Thermal process time for canned food. *National Res. Council Bull.*, 1957, 7, part. 1, 37.
7. Ball (C.O.) and Olson (F.-C.-W.). — Sterilisation in food technology. *Mac graw Hill Boock Company*, New York, 1957.
8. Biston (R.) et Lempereur (J.). — Influence des traitements de passivation du fer blanc sur le désétamage des conserves. *Bull. INACOL*, 1971, *22*, 5/6, 235-294.
9. Bleicher (Y.). — Les conserves et semi-conserves alimentaires. Réglementations et définitions. Service de la Répression des Fraudes et du Contrôle de la qualité. Cycle d'étude et de perfectionnement sur les problèmes de la conserve. Nantes, 9-13 déc. 1968. *Rapport*.
10. Brun (P.). — Les conserves pour l'alimentation infantile. *L'Alimentation et la Vie*, 1961, *49*, 4-5-6, 117-123.
11 Brun (P.). — Emballages en matières plastiques destinés aux aliments. La réglementation française et son interprétation. *L'Alimentation et la Vie*, 1965, *53*, 1-2-3, 23-37.
12. Buquet (A.) et Manchon (P.-H.). — Emballages flexibles et conditionnement des produits alimentaires. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 1972, 7, fasc. 2, 105-124.

13. Bureau (G.). — L'évolution de la stérilisation. *Rev. de la Conserve,* 1969, 7, 97-113.

14. Caron (P.-H.). — Le verre dans l'industrie de la conserve. *Rev. de la Conserve,* 1969, 3, 109-128 ; *Rev. de la Conserve,* 1969, 4, 133-148.

15. Casimir (D.-J.). — Can rotation during thermal processin. Communication au IVe Congrès International de la Conserve. Berlin, 1961. *Publications C.I.P.C.,* 25, rue du Général-Foy, Paris (8e).

16. Causeret (J.) et Mocquot (G.). — Thermo et radiosensibilité des vitamines. *Ann. de la Nutrition et de l'Alimentation,* 1964, *18,* 5, 267-354.

17. Cheftel (H.). — La stérilisation des conserves par la chaleur. Etablissement J.-J. Carnaud - Laboratoire de Recherches. Bulletin n° 2, Paris, 1936.

18. Cheftel (H.). — Aspects techniques de l'expertise des conserves. Etablissement J.-J. Carnaud - Laboratoire de Recherches. Bulletin n° 13, Paris, 1957.

19. Cheftel (H.). — L'emploi des boîtes d'aluminium pour la préparation de conserves appertisées. *Rev. de la Conserve,* 1962, 5, 111-114.

20. Cheftel (H.). — Les emballages pour denrées alimentaires du point de vue toxicologique. *Ann. Fals. Exp. Chim.,* 1965, 58, 666, 166-175.

21. Cheftel (H.). — Recherches récentes dans le domaine des emballages métalliques. Communication au Séminaire international sur la recherche en technologie alimentaire. La Baule, 21-23 mai 1970. *Rapport publié par la Soc. de Chimie Ind.,* Rueil-Malmaison (92).

22. Cheftel (H.) et Thomas (G.). — Prélèvements d'échantillons en vue de l'appréciation de la qualité bactériologique des lots de conserves. *Ann. Fals. Fr.,* 1955, 48, 557, 223-237 ; 1955, 48, 558, 283-288.

23. Cheftel (H.) et Thomas (G.). — Principes et méthodes pour l'établissement des barèmes de stérilisation des conserves alimentaires. Etablissement J.-J. Carnaud - Laboratoire de Recherches. Bulletin n° 14, Paris, 1963.

24. Davis (E.-G.). — Evaluation and selection of flexible films for food packaging. *Food Technology* (In Australia), 1970, *22,* 2, 62-67.

25. Dehove (R.-A.). — *La réglementation des produits alimentaires et non alimentaires. Répression des Fraudes et Contrôle de la qualité.* 7e édition. Commerce Ed., 7, rue des Petits-Pères, Paris, 1970.

26. Dehove (R.-A.). — Les conditionnements en matières plastiques et la législation. Communication aux Journées d'Etudes sur « Les problèmes posés par la perméabilité des matériaux aux agents physico-chimiques et micro-biologiques », Paris, 3-4 juin 1970. *Rapport publié par le Laboratoire Général pour Emballages,* 105, boulevard Suchet, Paris (16e).

27. N... — Detects Faulty Heat Seals. *Food Engng.,* mars 1970, *42,* 3, 40.

28. Endle (M.-J.). — Le fer blanc type K, ses caractéristiques, son obtention, quelques résultats intéressants. *Bull. INACOL,* 1971, *22,* 11/12, 543-565.

29. Farrow (R.-P.). — The steel producers CMI-NCA Research on internal can corrosion. CIPC Marrakech, oct. 1969. Communication à la Journée Technique. *Rapport CIPC,* 25, rue du Général-Foy, Paris (8e).

30. Fourgoux (J.-C.) et Cheftel (H.). — La fabrication et la vente des produits alimentaires conservés. *Revue de la Conserve* Ed., 1, rue de la Réale, Paris (1er), 1956.

31. Geisman et Coll. — Effect of heat processing in flexible film on product quality. *Food Technology,* 1963, *17,* 12, 91-92.

32. Godard (M.-O.). — Le conditionnement en verre. *L'Alimentation et la Vie,* 1957, *55,* 1-2-3, 26-43.

33. Gstirner (F.) et Saad (S.N.I.). — Uber die Haltbarkeit von Spinat in Konservengläsern. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1958, *109,* 6, 483-487.

34. Gstirner (F.) et Saad (S.-N.-I.). — Uber die Haltbarkeit von Karotten in Konservengläsern. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1959, *110,* 1, 9-14.

35. Guerrier (J.). — Les vernis. Revêtements protecteurs pour boîtes de conserves. *Bull. INACOL,* 1971, *22,* 11/12, 617-638.

36. Guyot de la Hardrouyere (M.). — La stérilisation sous matériaux souples est-elle possible ? Communication aux Journées d'Etudes sur « Les problèmes posés par la perméabilité des matériaux aux agents physico-chimiques et microbiologiques » Paris, 3-4 juin 1970. *Rapport publié par le Laboratoire Général pour Emballages,* 105, boulevard Suchet, Paris (16e).

37. Hadert (H.). — Lichteinfluss auf Packstoffe und verpackte Güter. Neue Verpackung, 1968, *21,* 5, 626-627.

38. Hall (L.-P.). — The glass packing of fruit and vegetables. *Technical Bull.* n° 10, (déc. 1966), 1 brochure, 38 pp. Fruit and vegetale preservation. Research Association-Chipping Campden (Gloucestershire).

39. Heyndryckx (P.). — Méthodes modernes d'analyse et de contrôle des matériaux vitreux. *Chimie analytique,* 1971, *53,* 2, 98-101.

40. Hoard (W.-E.) et Britton (S.-C.). — Tinplate testing. *Publ. Tin Research Institute,* 1967, 313, 7.

41. Institut Appert (Paris, 44, rue d'Alésia, 14e). — Recherches sur la stérilisation en régime d'agitation (contrat DGRST, 68-01-201). Deux publications : 1re partie fév. 1968, 119 pp. ; 2e partie mars 1969, 75 pp.

42. De Kainlis (G.). — Dosage coulométrique de Sn^{2+} en présence de Fe^{2+}. *Chimie analytique,* 1971, *53,* 2, 91-95.

43. Keller (R.-G.). — Flexible packages for processed foods. *Modern Packaging,* 1959, *33,* 1, 145-149 et 235-239.

44. Kunze (H.) et Willey (A.-R.). — Le dosage coulométrique de l'étain. *L'étain et ses usages,* 1956, 33, 4-7.

45. N... — La conserve souple est-elle mûre pour des applications industrielles ? *Rev. de la Conserve,* 1970, 12, 91-92.

46. N... — La conserve souple, une réalité. *Emballages,* juin 1970, 274.

47. Lambin (S.), Truhaut (R.) et Le Moan (G.). — Problèmes d'hygiène et de toxicologie pouvant se poser lors de la fabrication et de la consommation des conserves. *L'Alimentation et la Vie,* 1961, *49,* 10-11-12, 217-249.

48. Lange (H.-J.). — Ermittlung der Sterilisatonzeit durch Bestimmung der Hitzeeindringung in Dosen. *Die Industrielle Obst-und Gemüseverwertung,* 1966, 11, 325-331.

49. Laugel (P.), Clauss (C.) et Derruau (M.). — Dosage de l'étain dans le fer blanc. *Ann. fals. Exp. Chim.,* 1972, *65,* 697, 4-11.

50. Lebert (F.). — Le contrôle des conserves alimentaires. Communication au Colloque International sur le Contrôle Analytique et la Conservation des Produits Alimentaires. Nantes, 22-25 mai 1967. *Rapport publié par la Société de Chimie Industrielle.* Rueil-Malmaison (92).

51. Lefaux (R.). — Perméabilité aux gaz et aux vapeurs des emballages en matières plastiques. *Bull. Soc. Hyg. Alim.,* 1966, *54,* 7-8-9, 212-225.

52. Lefaux (R.). — Problèmes posés par les plastiques, papiers, cartons. *Bull. Soc. Hyg. Alim.,* 1967, *55,* 1-2-3, 17-25.

53. Lefaux (R.). — Matières plastiques au contact des aliments. *Cahiers de Nutrition et de Diététique,* 1971, *6,* 3, 52-54.

54. Lefaux (R.). — Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire. *Compagnie Française d'Edition,* 40, rue du Colisée, Paris (8e), 1972, 1 vol. 559 pp.

55. Leiris (J.-P. De). — Pasteurisation, stérilisation ou surgélation des denrées alimentaires dans les conditionnements en matières plastiques thermoformables. *Rev. de la Conserve,* 1970, *27,* 3, 103-119.

56. N... — Les nouveaux emballages stérilisables en aluminium mince et leurs utilisations en conserve. *Rev. de la Conserve,* 1969, *26,* 10, 126-127.

57. Lopez (A.) et Jimenez (M.-A.). — Canning fruit and vegetable products in aluminium containers. *Food Technology,* 1969, *23,* 2, 96-102.

58. Maercks (O.). — Korrosionsfragen an Weissblechdosen mit Aluminium Aufreissdeckeln. *Verpackings-Rundschau,* 1968, 5, 33-37.

59. Mahadeviah (M.). — The alternatives to sanitary tin can for packing food products. *J. Food Science et Technology,* 1970, *7,* 1, 3-7.

60. Mantle (J.-H.). — Methode di protezione contro la corroziona nelle scatole di alluminio per prodotti alimentari. *Ind. Conserve,* 1965, *40,* 3, 242-247.

61. Mauder (D.-T.), Folinazzo (J.-F.) et Killoran (J.-J.). — Bio-test method for determining integrity of flexible packages of shelf stable foods. *Food Technology,* 1968, *22,* 5, 81-84.

62. Meyer (H.-W.). — Beutel und Behälterpackunger aus Aluminium-Kunststoffverbund-materialen für Wollkonserven. *Konserventechnische Informationen,* 1969,, *20,* 332-338.

63. Michiels (L.). — Tendance actuelle en matière de stérilisation industrielle des conserves. Communication aux Journées du Contrôle et de l'Analyse dans les Industries Alimentaires. Nantes, 16-18 mars 1971. *Tiré à part Institut Appert,* Paris.

64. Moody (B.-E.). — Optical properties. « Packaging in glass » Hutchinson et Co. Publishers, London, 1963.

65. Nemring (P.). — Corosion problems of Mettallic food cans. *Bull. INACOL,* 1971, *22,* 5/6, 235-294.

66. Nieboer (S.-F.-T.). — Flexible vacuum packs for processed vegetales. *Food Manuf.,* 1970, *45,* 2, 60-65.

67. N... — Nouvelle technologie ALCOA pour le conditionnement. *Alembal,* 1972, 12, 5-6.

68. Robinson (L.). — Einfluss von Licht auf Glassverpackte Sterilkonserven. *Ind. Obst. Gemüseverwertung,* 1968, *14,* 687-694.

69. Royer (C.). — Technologie du fer blanc. Nouveaux développements. *Bull. INACOL,* 1971, *22,* 11/12, 617-638.

70. Skulberg (A.). — Gemüsekonserven in Folienbeuteln. *Ind. Obst. Gemüseverwertung,* 1968, *53,* 4, 88-91.

71. Thomas (G.). — Notions fondamentales sur les boîtes pour conserves alimentaires. *Ann. d'Hygiène langue française,* 1968, *4,* 2, 19-26.

72. Todorovic (M.) et Curokovic (M.). — Untersuchung der einwandfreien Beschaffenheit von Konservengläsern und Gläserverschlüssen mittels der Fällungsreaktion zwischen Silbernitrat und Natrium-chlorid. *Ind. Obst. Gemüseverwertung,* 1970, *55,* 20, 580-581.

73. Wirth (F.). — Einsatzmöglichkeiten für sterilisationsfeste, tiefgezogene Aluminium-verbundbehälter. *Fleischwirtschaft,* 1965, *45,* 1, 16-19.